

**Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat
mit umlagerungsfähigen Olefinen**

Anton Dallmayer

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556029_0024

Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat

mit umlagerungsfähigen Olefinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Anton Dallmayer

aus

Gilching

1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1969 bis September 1973 am Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Arbeitskreiskollegen gilt mein Dank für viele anregende Diskussionen.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Erwähnt sei an dieser Stelle auch die geschickte experimentelle Mitarbeit der Herren R.L. Kurth, P. Brunner und M. Zabel.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	5
I. Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat	
mit bicyclischen Olefinen	5
1. 2-Methylen-bicyclo [2.2.1] heptan-derivate ..	5
1.1 Allgemeines	5
1.2 Umsetzung von Camphen <u>12</u> mit CSI	7
1.3 Umsetzung von Norcamphen <u>19</u> mit CSI	9
1.3.1 Redoxhydrolyse von <u>20</u>	10
1.3.2 Umlagerung von <u>20</u> in Substanz	11
1.3.3 Umlagerung von <u>20</u> in Lösung	15
1.3.4 Redoxhydrolyse von <u>24</u>	18
1.4 Umsetzung von Isosanten <u>30</u> mit CSI	18
1.4.1 Redoxhydrolyse von <u>34a, 35a</u>	21
1.5 Umsetzung von 1.7.7-Trimethyl-2-methylen- bicyclo [2.2.1] heptan <u>40</u> mit CSI	22
1.5.1 Diskussion des PMR-Spektrums von <u>44</u>	25
1.5.2 Redoxhydrolyse von <u>44</u>	27
1.6 Umsetzung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen- bicyclo [2.2.1] heptan <u>46</u> mit CSI	28
1.7 Umsetzung von 5-Methylen-bicyclo [2.2.1] hept- 2-en <u>49</u> mit CSI	33
1.7.1 Strukturbeweis von <u>52</u>	35
1.7.2 Umlagerung von <u>52</u>	37

1.7.3	Strukturbeweis von <u>58a</u>	38
1.7.4	Einfluß der CC-Doppelbindung auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von <u>52</u>	39
1.8	Umsetzung von 7-Methylen-norbornadien-(2.5) <u>60</u> mit CSI	39
1.9	Umsetzung von 5-Äthyliden-bicyclo [2.2.1] hept-2-en <u>64</u> mit CSI	40
1.10	Diskussion des stereospezifischen Verlaufs der Umlagerungsreaktionen	40
2.	Bicyclo [2.2.1] hepten-(2)-derivate	41
2.1	Allgemeines	41
2.2	Umsetzung von Norbornen mit CSI	42
2.3	Umsetzung von 2-Methyl-norbornen-(2) <u>67</u> mit CSI	42
2.3.1	Versuche zur Umlagerung von <u>68</u>	44
2.4	Umsetzung von 2-Phenyl-norbornen-(2) <u>72</u> mit CSI	45
2.4.1	Versuche zur Umlagerung von <u>73</u>	46
3.	Bicyclo [3.1.1] heptan-derivate	48
3.1	Allgemeines	48
3.2	Umsetzung von α -Pinen <u>76</u> mit CSI	49
3.2.1	Redoxhydrolyse von <u>78</u>	50
3.2.2	Umlagerung von <u>78</u>	51
3.2.3	Redoxhydrolyse von <u>80</u>	52
3.3	Umsetzung von β -Pinen <u>83</u> mit CSI	53
3.3.1	Hydrierung von <u>85</u>	55

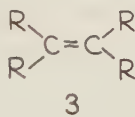
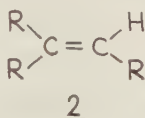
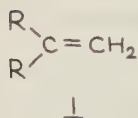
3.3.2	Mechanismus der Umlagerung von <u>84</u>	56
II.	<u>Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat</u>	
	<u>mit Vinylcyclopropanen</u>	58
1.	Allgemeines	58
2.	Umsetzung von 1.1-Dicyclopropyl-äthylen <u>96</u> mit CSI	59
2.1	Hydrolyse von <u>99</u>	60
3.	Umsetzung von 2-Cyclopropyl-propen <u>101</u> mit CSI	61
3.1	Hydrolyse von <u>103</u>	62
4.	Umsetzung von α -Cyclopropyl-styrol <u>106</u> mit CSI	63
4.1	Hydrolyse von <u>108</u>	65
5.	Umsetzung von 2-(2'-Phenyl)-cyclopropyl- propen <u>110</u> mit CSI	65
6.	Umsetzung von 2-Methylen-bicyclo [3.1.0] - hexan <u>116</u> mit CSI	67
7.	Umsetzung von 2-Methylen-bicyclo [4.1.0] - heptan <u>119</u> mit CSI	68
8.	Umsetzung von 4-Methylen-spiro [2.4] - heptan <u>122</u> mit CSI	68
8.1	Redoxhydrolyse von <u>124</u>	70
9.	Umsetzung von 4-Methylen-spiro [2.5] - octan <u>128</u> mit CSI	70
10.	Umsetzung von 4-Methylen-dispiro [2.1.2.2] - nonan <u>131</u> mit CSI	71

11.	Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-	
	Umlagerung bei <u>123</u> , <u>129</u> und <u>132</u>	72
III.	<u>Kinetische Messungen</u>	74
1.	Methodik	74
2.	Allgemeines	75
3.	Ergebnisse und Diskussion	76
IV.	<u>Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat</u>	
	<u>mit Methylen-cyclopropanen</u>	80
1.	Allgemeines	80
2.	Umsetzung von Cyclopropylcyclohexyliden <u>138</u>	
	mit CSI	81
3.	Umsetzung von 4.4-Diphenyl-methylen-	
	cyclopropan <u>143</u> mit CSI	82
4.	Umsetzung von 4.4-Dicyclopropyl-methylen-	
	cyclopropan <u>147</u> mit CSI	83
4.1	Synthese von <u>147</u>	83
4.2	Umsetzung von <u>147</u> mit CSI	84
C.	Experimenteller Teil	87
	Versuchsbeschreibung	88
D.	Zusammenfassung	108
E.	Literaturverzeichnis	112

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an die isolierte olefinische Doppelbindung ist eingehend untersucht worden^{1,2}. Sie ist mit wenigen Ausnahmen auf alle acyclischen und cyclischen Olefine anwendbar. Zu den Ausnahmen gehören z.B. Äthylen und Tetraphenyläthylen.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt weitgehend von den Substituenten an der CC-Doppelbindung ab³. α -Olefine $RCH=CH_2$ und Olefine mit innerer Doppelbindung $RCH=CHR$ reagieren langsam, mit etwa gleicher Geschwindigkeit. Olefine der Konstitution 1-3 reagieren rasch, d.h. bei Raumtemperatur stark exotherm und innerhalb weniger Sekunden praktisch vollständig.



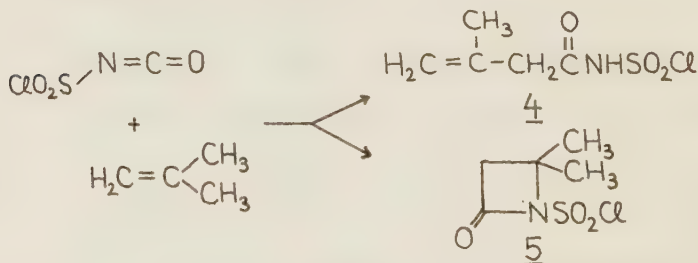
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch nicht nur von den Substituenten an der CC-Doppelbindung abhängig, sondern auch von der Polarität des Lösungsmittels. Beim Übergang vom unpolaren Hexan zum polaren Nitromethan wird die Geschwindigkeit der Umsetzung um mehr als vier Zehner-Potenzen erhöht.

Die Anlagerung des CSI an Olefine erfolgt im Sinne der Regel von Markownikow. Bei sehr schwacher Po-

larisierung der Doppelbindung ist die einseitige Orientierung jedoch nicht mehr gewährleistet. Hier kommt auch die inverse Addition zum Zuge².

Die Untersuchungen von H. Biener² zeigten eine Stereoselektivität der Cycloaddition von 98%, die nicht durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wird. Moriconi⁴ beobachtete bei bi- und tricyclischen Olefinen wie Norbornen, Norbornadien und Dicyclopentadien ausschließlich exo-Addition.

Neben den β -Lactamen als Produkten der Cycloaddition von CSI an Olefine treten weitere Produkte auf, deren Bildung offensichtlich im Zusammenhang mit dem Ablauf der Cycloaddition stehen. So erhält man bei der Umsetzung von Isobutylen mit CSI 30% ungesättigtes N-Chlorsulfonylcarbonsäureamid 4 und 70% N-Chlorsulfonyl- β -lactam 5. Dieses Verhältnis läßt sich weder durch das Lösungsmittel, noch durch die Reaktionstemperatur verändern.

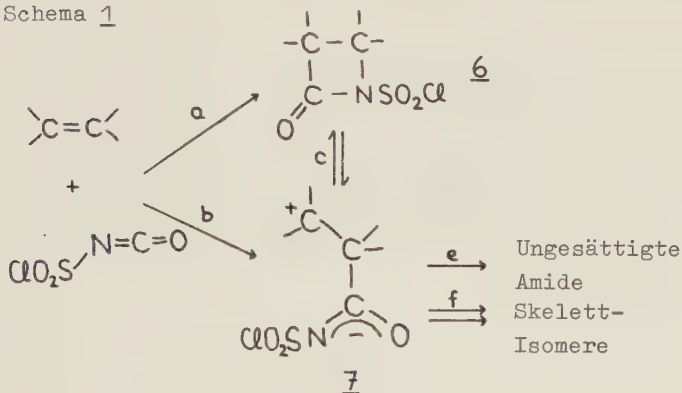


Bestimmte Substituenten im Ausgangsolefin verursachen

eine erhöhte Labilität der gebildeten N-Chlorsulfonyl- β -lactame, so daß diese irreversibel in stabilere Folgeprodukte übergehen. So wurde durch IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von α -Methylstyrol mit CSI gezeigt, daß primär ein β -Lactam entsteht, das sich im Maße seiner Bildung rasch in das ungesättigte N-Chlorsulfonylcarbonsäreamid umlagert⁵.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse läßt sich die Umsetzung von CSI mit der olefinischen Doppelbindung am besten durch Schema 1 beschreiben.

Schema 1



Für die Bildung des Cycloaddukts **6** kann man zwei Möglichkeiten diskutieren:

- a) Eine synchron ablaufende $[\pi 2a + \pi 2s]$ -Cycloaddition, die nach den erweiterten Regeln von Woodward und

Hoffmann⁶ "erlaubt" ist (Weg a).

- b) Eine Zweistufen-Reaktion über die Bildung des Zwitterions 7 und dessen Ringschluß (Weg b-c).

Die beobachtete hohe Stereospezifität der Reaktion beweist nach R. Gompper⁷ nicht den synchronen Ablauf der Cycloaddition. Auch die hohe negative Aktivierungsentropie der Cycloaddition von CSI an 2-Äthylhexen-(1)⁸ ist kein hinreichendes Argument für eine einstufige Reaktion⁷.

Die Bildung der Folgeprodukte (Weg e,f) ist jedoch am einfachsten über das Zwitterion 7 zu erklären.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Reaktionen von CSI an umlagerungsfähige Olefine zu untersuchen, um über die Bildung von Neben- und Folgeprodukten Aussagen über den Mechanismus der 2 + 2 Cycloaddition von CSI an Olefine und die intermediär auftretenden Zwitterionen zu machen.

B. Allgemeiner Teil

I. Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat
mit bicyclischen Olefinen

1. 2-Methylen-bicyclo [2.2.1] heptan-derivate

1.1 Allgemeines

Das Studium der Umlagerung von Camphenhydrochlorid 8 in Isobornylchlorid 9 hat zur Entwicklung der Carbokationen-Theorie wesentlich beigetragen.



Meerwein's⁹ Vorschlag im Jahr 1922, diese Umlagerung als Folge der Bildung eines Carbokations zu erklären, ist die erste Anwendung der Theorie von Carbokationen-Zwischenstufen bei ein-molekularen Umlagerungen gewesen.

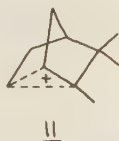
Whitmore¹⁰, der im Jahr 1932 verschiedene Umlagerungen nach dem Carbokationen-Schema formulierte, sah die Wagner-Meerwein Umlagerung in der Form, daß unter Bildung eines Carbokations sich durch Wanderung eines Alkylrestes ein umgelagertes Carbokation bildet.



1939 mutmaßte C.L. Wilson¹¹, daß ein in einem schnellen Gleichgewicht befindliches Ionenpaar als eine mesomere Spezies zu betrachten sei.



Winstein und Trifan¹² forderten auf Grund ihrer Ergebnisse bei der Solvolyse von Norbornylhalogeniden ein -verbrücktes, "nicht-klassisches" Kation 11.



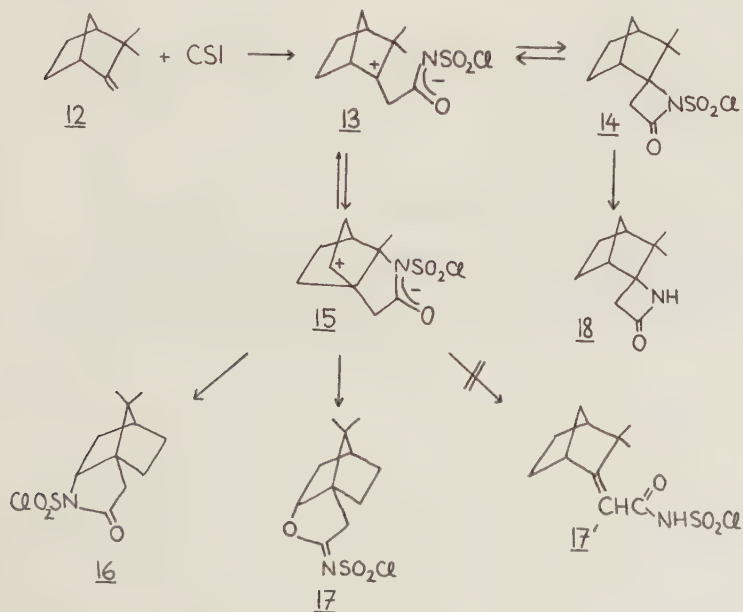
Im Gegensatz dazu, spricht H.C. Brown¹³ von einem System equilibrierender Kationen, die sich im Zeitraum zwischen ihrer Bildung und Umwandlung zu den Produkten in einem Gleichgewicht befinden.

Bei einer schnellen Umwandlung von zwei sich im Gleichgewicht befindlichen Kationen 10 muß das System den Übergangszustand 11 passieren. Das Problem ist, ob 11 ein energiereicher Übergangszustand ist, oder eine resonanz-stabilisierte Zwischenstufe, die so stabil ist, daß die einzelnen klassischen Carbokationen 10 nicht betrachtet werden müssen¹⁴.

Die Erzeugung des Carbokations 10/11 über eine Cycloadditionsreaktion war wegen der geringen Nucleophilie der exocyclischen Doppelbindung mit den meisten Cycloadditionspartnern nicht möglich. Erst im CSI¹⁵ fand sich ein genügend starkes Elektrophil, das in der Lage war, mit nicht aktivierten CC-Doppelbindungen zu reagieren.

1.2 Umsetzung von Camphen 12 mit CSI

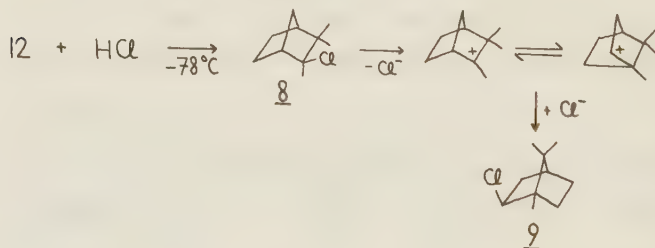
R. Graf¹⁶ erhielt bei der Umsetzung von Camphen 12 mit CSI in Äther zwei Produkte, denen er die Strukturen 16 und 17' zuschrieb. Neuere Untersuchungen der Reaktion durch J.R. Malpass¹⁷ ergaben folgendes Bild:



Bei -60°C erfolgt quantitative Bildung des β -Lactams 14, das durch Reduktion mit Thiophenol/Pyridin in das stabile β -Lactam 18 umgewandelt wird.

Bei höheren Temperaturen erfolgt über die Zwitterionen 13 und 15 eine Wagner-Meerwein Umlagerung, unter Bildung des γ -Lactams 16 und dem von Graf nicht richtig erkannten O-Cyclisierungsprodukt 17.

Ein Vergleich der Reaktion von 12 mit CSI und der von 12 mit Chlorwasserstoff zeigt volle Übereinstimmung sowohl in den Reaktionsprodukten, als auch in den Reaktionsbedingungen.

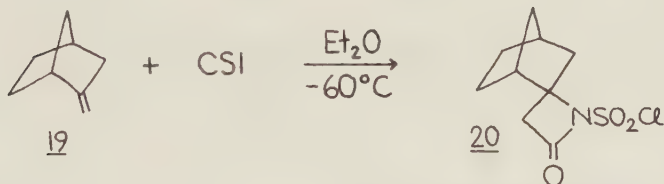


8 und 14 können als Produkte kinetisch kontrollierter Reaktionen von Carbokationen, 9 und 16,17 als solche thermodynamischer Kontrolle angesehen werden.

1.3 Umsetzung von Norcamphen 19 mit CSI

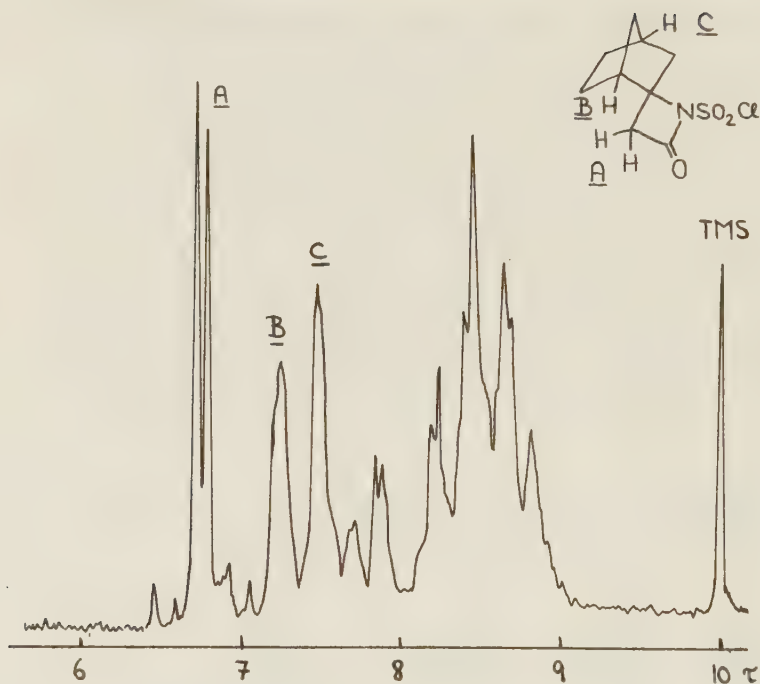
Die Stabilität der N-Chlorsulfonyl- β -lactame sollte von der Stabilität des bei der Ringöffnung entstehenden Carbokations und von der sterischen Behinderung des Chlorsulfonylrestes durch benachbarte Gruppen abhängen. Bei der Umsetzung von 19 mit CSI sollte das entstehende β -Lactam 20 stabiler als 14 sein, da außer der gegenseitigen sterischen Hinderung des Chlorsulfonylrestes und der Methylgruppen in 14 auch der stabilisierende induktive Effekt der Methylgruppen in 13 wegfällt.

Beim Zutropfen von 19 zu CSI in Äther bei -60°C fiel nach kurzer Zeit 20 in farblosen Prismen aus.



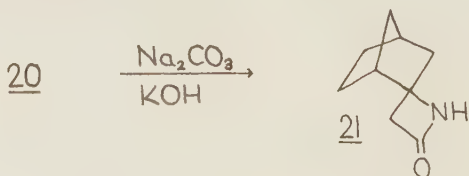
Die spektralen Daten von 20 (vgl. Tab. 1) stehen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Abbildung 1 zeigt das PMR-Spektrum von 20.

Abbildung 1 PMR-Spektrum von 20



1.3.1 Redoxhydrolyse von 20

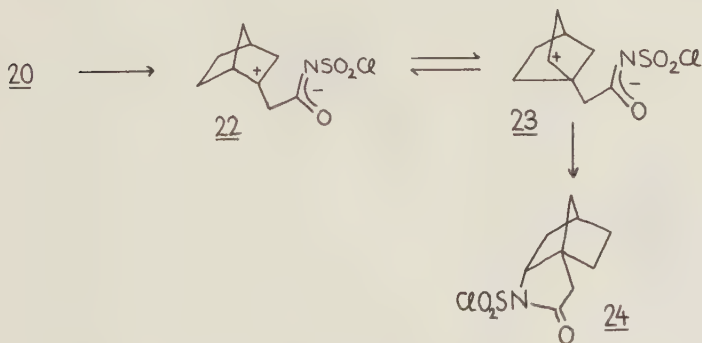
Die Redoxhydrolyse von 20 nach T.D. Durst¹⁸ ergab das β -Lactam 21.



Die Struktur wird durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{N-H}}$ 3200, $\nu_{\text{C=O}}$ 1775/55 cm^{-1}), das PMR-Spektrum (τ = 9.0-7.5 (m, 10H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ τ = 7.14 (d, 2H), NH τ = 2.74 (s, 1H) und die Elementaranalyse gestützt.

1.3.2 Umlagerung von 20 in Substanz

20 erwies sich bei Raumtemperatur als verhältnismäßig stabil und konnte bei -30°C unbegrenzte Zeit gelagert werden. Bei der Aufbewahrung von 20 im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxid erfolgte jedoch Umlagerung zu 24, was sich bequem IR-spektroskopisch in einem KBr-Pressling verfolgen ließ. Die Halbwertszeit der Umlagerung von 20 zu 24 betrug bei Raumtemperatur ca. 15 Stunden (gemessen im KBr-Pressling).



IR- und PMR-Spektren von 24 (vgl. Tab. 2) stehen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

Die exo-Konfiguration, die bei 16 und 17 von den Autoren nur angenommen wurde, läßt sich bei 24 im PMR-Spektrum (s. Abb. 2) durch die Aufspaltung des Signals des tertiären Protons H(a) nachweisen. Wegen der ungleichen Kopplung der Protonen H(b), H(c) mit H(a) entsteht ein doppeltes Dublett bei $\tau=6.14$, mit den Kopplungskonstanten $J_{H(a)H(b)} = 5$ Hz und $J_{H(a)H(c)} = 7$ Hz. Jedes Signal des doppelten Dubletts zeigt eine Feinaufspaltung ($J = 1$ Hz), die auf die Kopplung von H(a) mit dem anti-7-Proton H(d) zurückzuführen ist und nur dann auftritt, wenn H(a) in endo-Position sitzt¹⁹.

Abbildung 2 PMR-Spektrum von 24

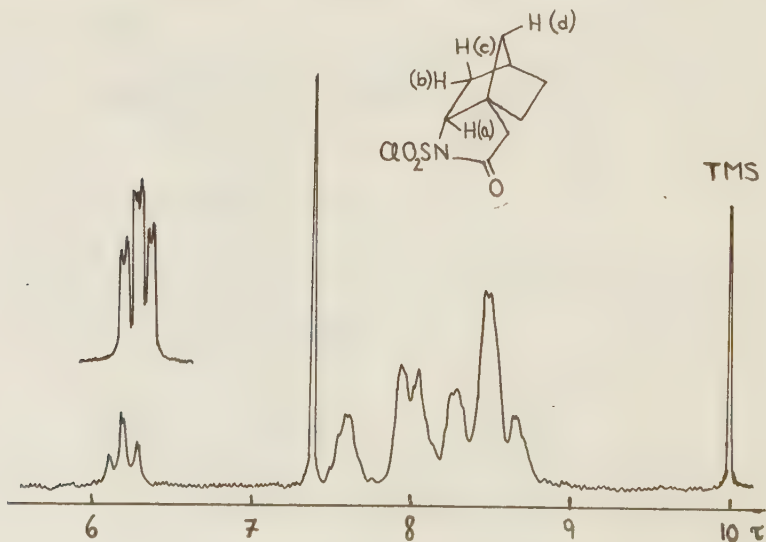
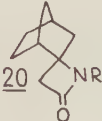
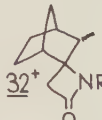
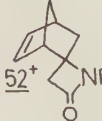


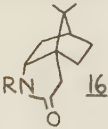
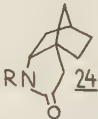
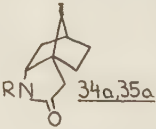
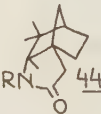
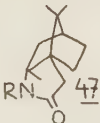
Tabelle 1 Physikalische Daten der N-Chlorsulfonyl-
β-lactame 20, 32 und 52

	Schmp. °C	IR (CCl ₄) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) chem. Versch. in τ
 <u>20</u>	54-55	1820 1412 1185	6.7 (d, 2H) 7.2 (s, 1H) 7.44 (s, 1H) 7.55-9.0 (m, 10H)
 <u>32</u>⁺	-	1816 1415 1188	6.75 (s, 2H) 7.0-9.0 (m, 9H) 9.1 (s) 9.2 (s) (3H)
 <u>52</u>⁺	-	1820 1405 1185	3.52, 3.85 (dd, 2H) 6.6 (m, 1H) 6.85 (s, 3H) 7.1-8.5 (m, 4H)

⁺) IR-Spektrum in Methylenchlorid bei -40° C; PMR-Spektrum
bei -40° C.

R = SO₂Cl

Tabelle 2 Physikalische Daten der N-Chlorsulfonyl-
 β -lactame 16, 24, 34a,35a, 44 und 47

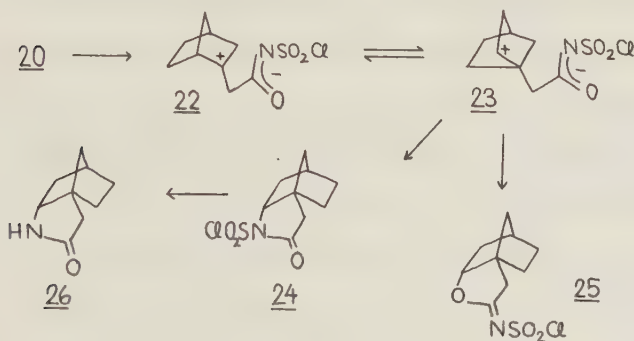
	Schmp. °C	IR (CCl ₄) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) chem. Versch. in τ
 <u>16</u>	122-123	1768 1415 1188	6.03 (dd, 1H) 7.49 (s, 2H) 7.7-8.8 (m, 7H) 8.97 (s, 3H) 9.03 (s, 3H)
 <u>24</u>	78-79	1778 1413 1189	6.14 (dd, 1H) 7.36 (s, 2H) 7.5-8.9 (m, 9H)
 <u>34a,35a</u>	99-101	1774 1411 1188	6.1 (dd, 1H) 7.35 (s, 2H) 7.6-8.8 (m, 8H) 8.92 (s) 9.07 (s) (3H)
 <u>44</u>	130.0- 130.5	1768 1410 1175	7.39 (s, 2H) 7.9-8.45 (m, 7H) 8.5 (s, 3H) 8.72 (s, 3H) 8.9 (s, 3H)
 <u>47</u>	86-88	1770 1410 1172	7.55 (s, 2H) 8.08-8.8 (m, 7H) 8.4 (s, 3H) 8.94 (s, 3H) 9.02 (s, 3H)

R = SO₂Cl

1.3.3 Umlagerung von 20 in Lösung

In Deuteriochloroform-Lösung wurde die Umlagerung von 20 im PMR-Spektrum verfolgt; sie verläuft bei 25°C mit einer Halbwertszeit von ca. 10 Stunden. Bei der Verfolgung der Umlagerung in Methylenchlorid im IR-Spektrum wurde eine Halbwertszeit von ca. 8 Stunden gemessen.

Neben der Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit von 20 durch Deuteriochloroform und Methylenchlorid konnte in diesen Lösungsmitteln das Auftreten eines neuen Produkts festgestellt werden. Im PMR-Spektrum beobachtete man das Entstehen eines doppelten Dubletts bei $\tau=5.28$, im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1604 cm^{-1} . Diese Daten wurden dem N-Chlorsulfonyliminolacton 25 zugeordnet, das dann durch fraktionierte Kristallisation rein isoliert werden konnte.



Die Untersuchung des Produktverhältnisses 24 : 25 mußte sich wegen der schlechten Löslichkeit von 24 in unpolaren Lösungsmitteln auf Methylenchlorid, Acetonitril und Nitromethan beschränken und ergab folgende Werte:

Lösungsmittel	Anteile		
	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>24/25</u>
CH ₂ Cl ₂	68	32	2.12
CH ₃ CN	40	60	0.66
CH ₃ NO ₂	35	65	0.54

Gemessen wurde das Verhältnis der Signale der tertiären Protonen H(a) bei $\tau=6.14$ und $\tau=5.28$.

Ähnliche Produktverteilungen (N-Cyclisierung/O-Cyclisierung) erhielt Malpass¹⁷ bei 12 und bei α -Fenchon.

Winstein hat für das Auftreten von Ionenpaaren bei Solvolysereaktionen umfangreiche kinetische und stereochemische Beweise geliefert. Der "special salt effect" wird durch die Annahme erklärt, daß neben dem "intimate ion pair" 27, ein sogenanntes "solvent separated ion pair" 28 als Zwischenstufe auftritt.

Die letztere Spezies kann dann zu den freien Ionen 29 dissoziieren, oder wieder zu 27 zusammentreten^{20,21}.



Die Solvolysereaktion erfolgt aus dem "solvent separated ion pair" 28 oder aus der dissoziierten Verbindung 29.

Die Umlagerung von 20 in Substanz kann, da Lösungsmittelmoleküle fehlen, nur aus dem "intimate ion pair" 27 erfolgen und ergibt ausschließlich 24. Bei der Umlagerung von 20 in Lösung tritt Solvation des "intimate ion pair" zum "solvent separated ion pair" ein und ermöglicht dadurch die im "intimate ion pair" gehinderte Rotation um die CC-Bindung. Die Bildung des O-Cyclisierungsprodukts 25 bestätigt diese Annahme. Die Dissoziation in die freien Ionen konnte durch Abfangreaktionen nicht bewiesen werden.

Die Struktur solcher Ionenpaare ist noch nicht geklärt. Die Bindung zwischen Kation und Anion kann ähnlich wie in Charge-transfer Komplexen²² sein, oder teilweise auf elektrostatischer Anziehungskraft und kovalenter Bindung beruhen²³.

1.3.4 Redoxhydrolyse von 24

Um die Struktur von 24 zu erhärten, wurde durch Redoxhydrolyse von 24 das β -Lactam 26 hergestellt. 26 zeigte die für β -Lactame charakteristischen Absorptionen im IR-Spektrum ($\nu_{\text{N-H}}$ 3190,3075, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1}). Im PMR-Spektrum ergab sich im Vergleich zu 24 eine allgemeine Verschiebung der Signale nach höherem Feld. (τ =9.0-8.0 (m,9H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ τ =7.63 (s,2H), CH-N τ =6.62 (dd,1H), NH τ =2.6 (s,1H))

1.4 Umsetzung von Isosanten 30 mit CSI

Um die Effekte, die eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung der N-Chlorsulfonyl- β -lactame bewirken, besser abschätzen zu können wurde ein Gemisch aus exo- und endo-Isosanten 30 mit CSI zur Reaktion gebracht.

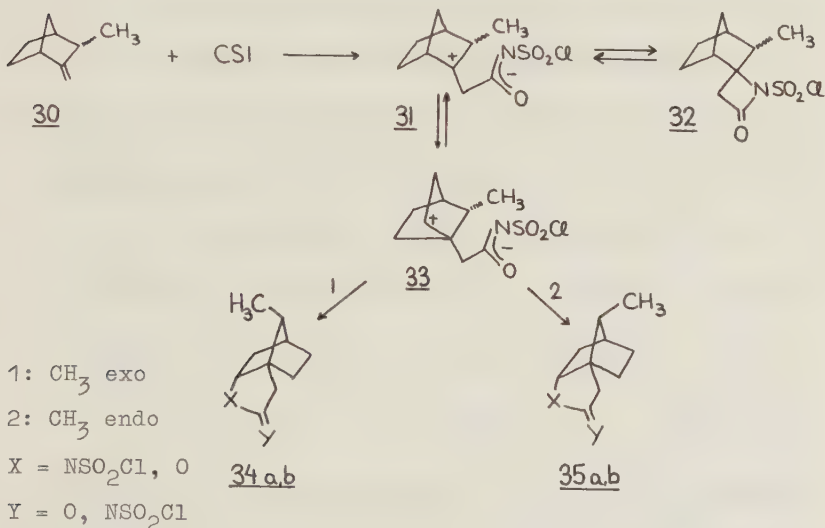
Das exo-Isosanten sollte sterisch stärker gehindert sein als endo-Isosanten, wenn der Angriff des CSI von der exo-Seite aus erfolgt. Endo-Isosanten sollte unter diesen Voraussetzungen durch den induktiven Effekt der Methylgruppe ein weniger stabiles β -Lactam ergeben als Norcamphen 19.

Leider war eine präparativ-gaschromatographische Trennung des exo,endo-Isosantengemisches nicht mög-

lich, so daß mit Hilfe der unterschiedlichen Methylsignale im PMR-Spektrum des Produktgemisches eine Lösung des Problems gesucht werden mußte.

Bei der Reaktion von 30 mit CSI in Äther bei -60°C fiel beim Erwärmen auf -40°C ein farbloses Produkt aus, das sich bei Temperaturen über 0°C rasch in sekundäre Produkte umwandelte.

Das IR-Spektrum des Primärprodukts in Methylenchlorid zeigte Banden bei 1816 , 1774 und 1600 cm^{-1} . Nach kurzer Zeit verschwand die Bande bei 1816 cm^{-1} . Diese Ergebnisse lassen auf folgenden Reaktionsverlauf schließen:



Wie bei den Umsetzungen von 12 und 19 reagiert auch 30 mit CSI zunächst (über 31) zum β -Lactam 32, das sich dann (über 31 und 33) umlagert, wobei bei exo-Position der Methylgruppe in 33 das syn-Produkt 34a,b, bei endo-Position der Methylgruppe das anti-Produkt 35a,b resultiert.

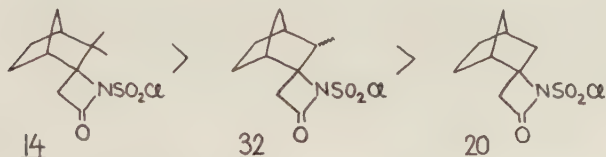
Verfolgt man die Reaktion bei -40°C an Hand des PMR-Spektrums oder des IR-Spektrums, so erkennt man die primäre Bildung von 32 (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1816 cm^{-1} ; PMR: $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=6.75$ (s, 2H). Aus dem Schwächerwerden des $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonensignals ergab sich eine Halbwertszeit von ca. 1 Stunde bei 25°C .

Eine Trennung von 34a und 35a war nicht möglich. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte in allen Lösungsmitteln Einheitlichkeit. Auch im IR-Spektrum war kein Hinweis auf ein Substanzgemisch zu finden. Die durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe^{24,25} bedingte chemische Verschiebung der Methylgruppe in syn-Stellung zeigte jedoch, daß syn- und anti-Produkt im gleichen Verhältnis wie eingesetztes exo- und endo-Olefin entstanden war. Die spektralen Daten von 34a, 35a finden sich in Tabelle 2.

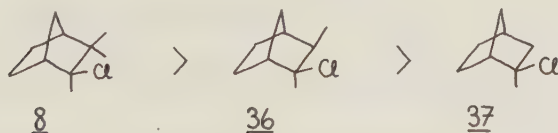
34b,35b wurden nur durch spektrale Daten gekennzeichnet. (IR: $\nu_{\text{C=N}}$ 1600 cm^{-1} ; PMR: CH-O $\tau=5.25$ (dd, 1H)

Bei der Verfolgung der Umlagerung von 32 in 34a,b und 35a,b im PMR-Spektrum konnte auf Grund der Vielzahl der Methylgruppen-Signale keine Aussage mehr über die Unterschiede in der Umlagerungsgeschwindigkeit von exo- und endo-Verbindung gemacht werden.

In Bezug auf 14 und 20 ergibt sich jedoch folgende Reihenfolge der Umlagerungsgeschwindigkeiten:



Der Einfluß auf die Solvolysengeschwindigkeit durch die Einführung von Methylgruppen in 3-Stellung des Bicyclo 2.2.1 heptan-Systems zeigt sich bei einem Vergleich der Solvolysengeschwindigkeiten der tertiären Chloride 8, 36 und 37^{26,27,28}.



1.4.1 Redoxhydrolyse von 34a,35a

Die Redoxhydrolyse von 34a,35a mit Natriumsulfit, Kaliumhydroxid und einer Spur Jod als Katalysator ergab das unsubstituierte β -Lactam 38.



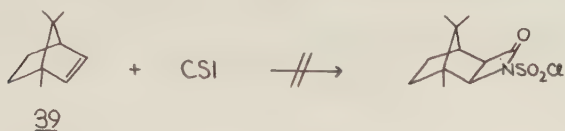
Die Struktur wird durch die spektralen Daten und die Elementaranalyse gestützt (IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3200, 3080, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1} ; PMR: $\text{CH}_2(\text{anti})$ $\tau=9.08$ (s), $\text{CH}_3(\text{syn})$ $\tau=8.95$ (s), $\tau=8.9-7.8$ (m, 7H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.64$ (d, 2H), CH-N $\tau=6.58$ (dd, 1H), NH $\tau=2.75$ (s, 1H).

1.5 Umsetzung von 1.7.7-Trimethyl-2-methylen- bicyclo [2.2.1] heptan 40 mit CSI

Die Möglichkeit eine primäre Bildung des β -Lactams zu umgehen und direkt vom Olefin über das Zwitterion zum Umlagerungsprodukt zu gelangen, schien nach diesen Ergebnissen nur von geeigneter Substitution im Ausgangsolefin abhängig. Die sterische Hinderung sollte zwar einen Angriff des CSI erlauben, nicht jedoch den Ringschluß.

Die geforderten Voraussetzungen sollte das Bornylen 39 erfüllen. Beim Versuch, CSI an 39 zu addieren, stellte Moriconi⁴ aber bei 0°C, Raumtemperatur und nicht näher genannten Rückflußbedingungen nur langsame Reaktion fest und konnte keine, einem β -Lactam

entsprechende Bande im IR-Spektrum finden.



Die rasche Reaktion der 2-Methylen-bicyclo[2.2.1]-heptane mit CS₂ legte es daher nahe, statt 39 ein 7.7-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-derivat mit exocyclischer Doppelbindung einzusetzen. Als leicht aus Campher durch eine Wittigreaktion zugänglich, erwies sich das 1.7.7-Trimethyl-2-methylen-bicyclo[2.2.1]heptan 40²⁹.

Bei der Umsetzung von 40 mit CS₂ in Äther bei -60°C wurde nach üblicher Aufarbeitung ein farbloses Produkt erhalten, dem nach den spektralen Daten (vgl. Tab. 2, S. 14) die Struktur eines μ -Lactams 44 zuzuordnen war. PMR-spektroskopische Untersuchungen bei -60°C ergaben keinen Hinweis auf die primäre Bildung eines β -Lactams. Die Signale der $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonen zeigten die, gegenüber β -Lactamen, für μ -Lactame charakteristische Verschiebung nach höherem Feld ($\tau=7.39$ (s, 2H)).

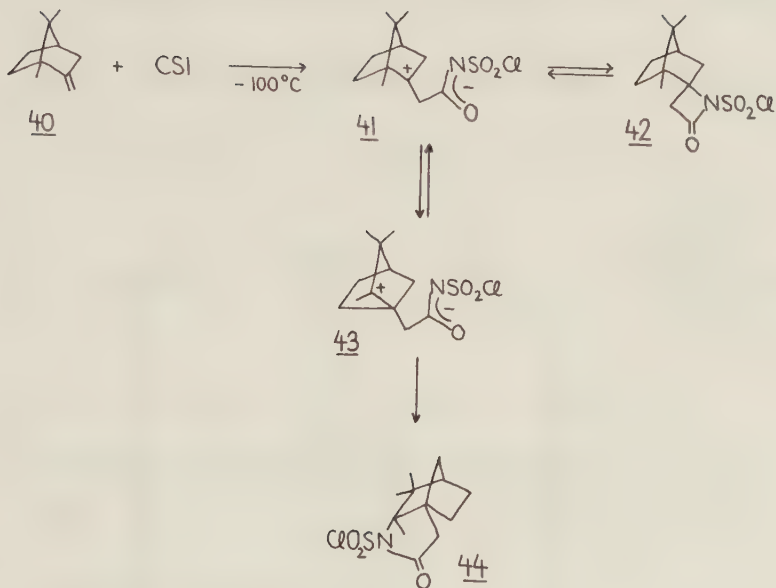
Tabelle 3 Vergleich der chemischen Verschiebung der Signale der $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonen in N-Chlor-sulfonyl- β - und ρ -lactamen

Verbindung	β -Lactam	ρ -Lactam
		(ppm)
<u>14/16</u>	6.78	7.49
<u>20/24</u>	6.70	7.36
<u>32/34a,35a</u>	6.75	7.35

Tieftemperatur-IR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von 40 mit CSI in Methylenchlorid bei -75°C ließen jedoch eine schwache Bande bei 1804 cm^{-1} neben der dem ρ -Lactam 44 zugeordneten Bande bei 1768 cm^{-1} erkennen.

Bei der Verwendung von Frigen 11 als Lösungsmittel und Temperaturen von -105°C wurde die quantitative Bildung eines β -Lactams 42 beobachtet. Die Umlagerung zu 44 trat bereits bei -85°C ein.

Der Reaktionsverlauf ist daher dem bei 12, 19 und 30 beobachteten ähnlich und unterscheidet sich nur durch die geringere thermodynamische Stabilität des β -Lactams 42 von jenen.



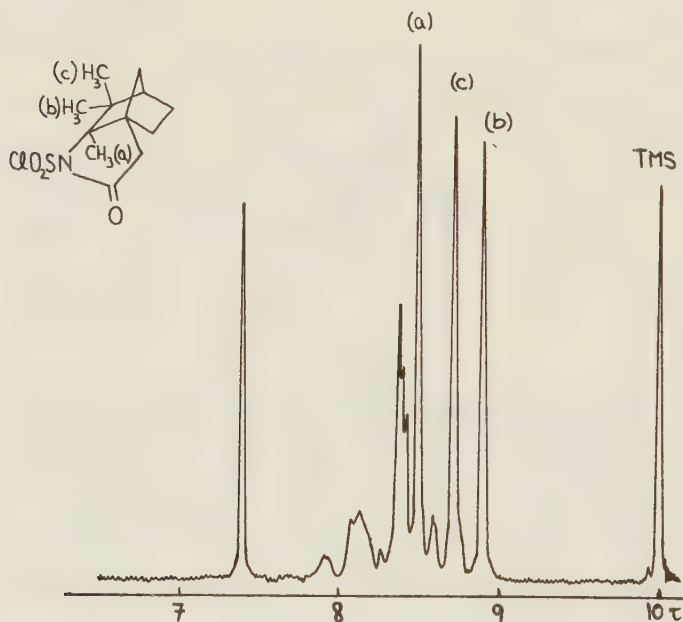
Auffallend ist die im Vergleich zu 14, 20 und 32 niedrige IR-Carbonylfrequenz von 42.

1.5.1 Diskussion des PMR-Spektrums von 44

Im Vergleich zu 34a, bei dem durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe eine Verschiebung des Signals der Methylgruppe um 0.15 ppm nach tiefem Feld erfolgt, bewirkt bei 44 der Chlorsulfonylrest am Stickstoff eine Verschiebung sämtlicher Methylgrup-

pensignale nach tieferem Feld (Modellbetrachtungen).

Abbildung 3 PMR-Spektrum von 44



Für $\text{CH}_3(\text{b})$ ergibt sich auf Grund des größten Abstandes zum Chlorsulfonylrest die geringste chemische Verschiebung. $\text{CH}_3(\text{a})$ sollte, da hier noch die benachbarte Lage zu einer funktionellen Gruppe hinzukommt, die größte Verschiebung erfahren. $\text{CH}_3(\text{c})$, das im Fall eines endo-Ringschlusses die geringste chemische Verschiebung erfahren sollte, zeigt im PMR-Spektrum eine Verschiebung von 0.18 ppm nach tieferem Feld gegen-

über $\text{CH}_3(\text{b})$.

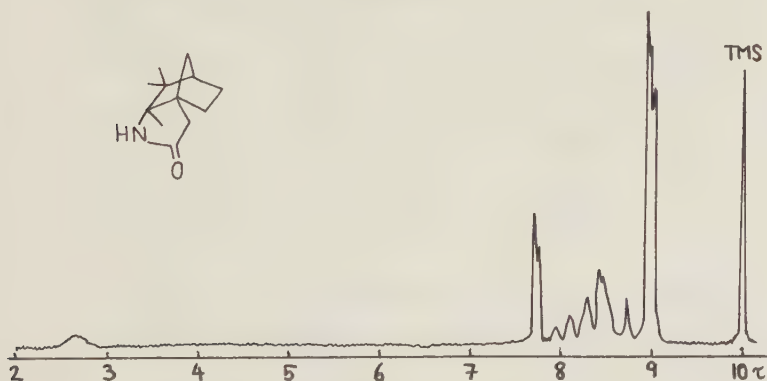
1.5.2 Redoxhydrolyse von 44

Die Redoxhydrolyse von 44 ergab das β -Lactam 45.



Die Struktur wird durch die Elementaranalyse und spektrale Daten gestützt (IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3190, 3060, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1}). Im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 4) zeigen die Signale der Methylgruppen gegenüber 44 eine Verschiebung nach höherem Feld.

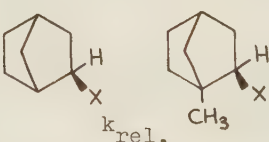
Abbildung 4 PMR-Spektrum von 45



1.6 Umsetzung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-
bicyclo[2.2.1]heptan 46 mit CSI

Eine Methylgruppe in 1-Stellung des Norbornans erzeugt eine beträchtliche Beschleunigung der Solvolysegeschwindigkeit einer 2-exo "leaving group"^{30,31} (vgl. Tab. 4). Sterische Wechselwirkungen zwischen dem 1-Methyl- und dem 2-exo-Substituenten erscheinen nicht groß genug um diese Beschleunigung zu rechtfertigen.

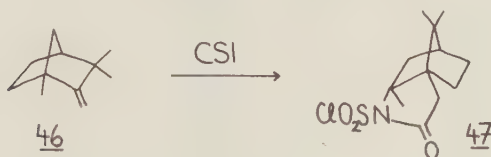
Tabelle 4 Solvolysegeschwindigkeiten von Norbornyl-
derivaten

X	 $k_{rel.}$	
Cl (70°C)	1.0	52
OTs (25°C)	1.0	68

Das durch Wittigreaktion an Fenchon leicht zugängliche 46 erschien als brauchbare Verbindung, um die Wirkung einer Methylgruppe in 1-Stellung des Norbornans auf die Ringöffnung der N-Chlorsulfonyl-

β -lactame zu prüfen.

Bei der Umsetzung von 46 mit CSI in Äther bei -60°C wurden nach der üblichen Aufarbeitung farblose Prismen erhalten, denen auf Grund der IR- und PMR-Spektren die Struktur 47 zugeordnet wurde (vgl. Tab. 2).



Auch hier führen Modellbetrachtungen und die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Signale im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 5) zu dem Schluß, daß exo-Ringschluß erfolgt sein muß. Bei einem endo-Ringschluß sollte sich die chemische Verschiebung von $\text{CH}_3(\text{b})$ nicht von der von $\text{CH}_3(\text{c})$ unterscheiden. Auch ein Vergleich der Lage des Signals von $\text{CH}_3(\text{b})$ mit dem Signal der syn-Methylgruppe in 34a, 35a (vgl. Abb. 6), bei dem die exo-Konfiguration durch die Aufspaltung des Signals des tertiären Protons H(a) bewiesen ist, zeigt gute Übereinstimmung.

Abbildung 5 PMR-Spektrum von 47

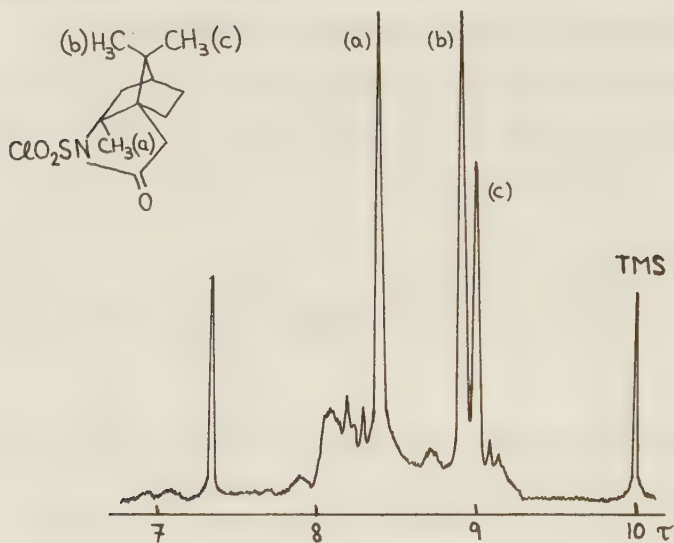
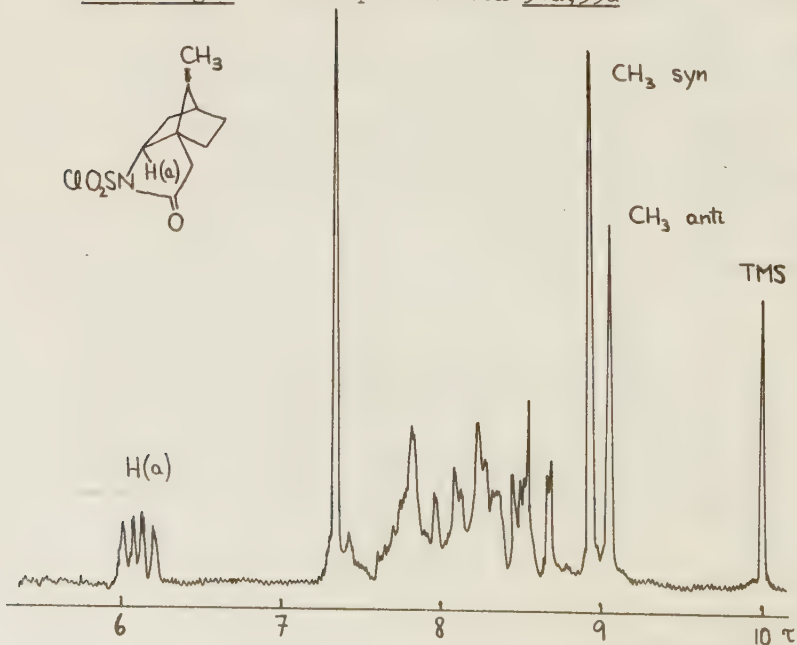
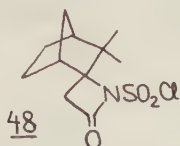


Abbildung 6 PMR-Spektrum von 34a, 35a



Um die thermodynamische Stabilität des primär entstehenden β -Lactams 48 zu untersuchen, wurde eine

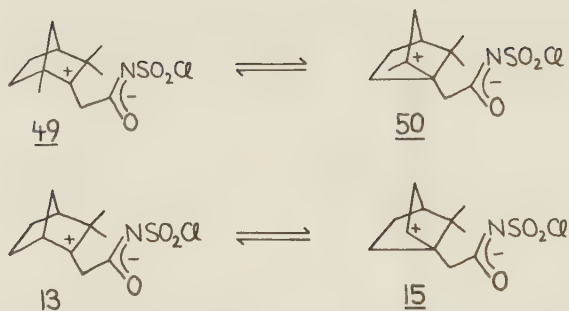


Lösung von 46 in Frigen 11 bei -100°C mit der äquivalenten Menge von CSI versetzt und die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt.

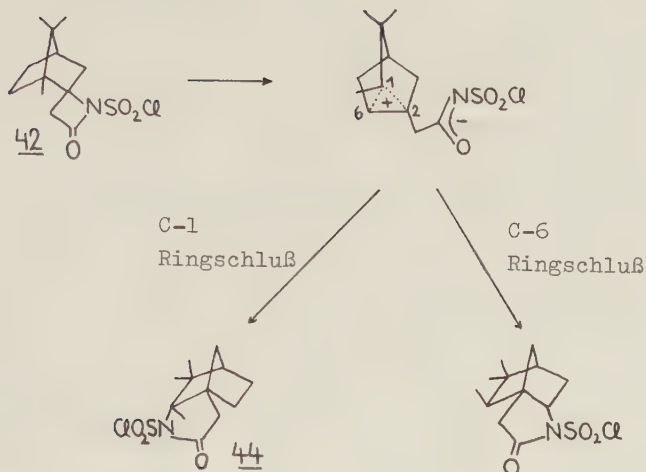
Bei -100°C erschien im C=O-Bereich nur die dem β -Lactam 48 zuzuordnende Bande bei 1812 cm^{-1} . Bei -80°C trat bereits Umlagerung zu 47 ein.

Es ist also bei 48 im Vergleich zu 14 eine Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit zu beobachten, die mit den Ergebnissen der Solvolyse von 2-exo-Norbornylchlorid (tosylat) und 1-Methyl-2-exo-norbornylchlorid (tosylat) in Einklang steht (vgl. Tab. 4).

Vom Standpunkt eines sich im Gleichgewicht befindlichen klassischen Carbokationenpaares aus ist diese Beschleunigung der Umlagerung darauf zurückzuführen, daß im Vergleich zu 15 bei 50 ein tertiäres Kation vorliegt.



Olah³² konnte mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die nichtklassische Natur des Norbornyl-Kations bestätigen. Ob aber bei solvolytischen Vorgängen tatsächlich das Ion gebildet wird, kann nicht entschieden werden. Im 2-Methyl-norbornyl-Kation ist nach Olah³² ein Carbenium-Zentrum vorhanden, das nur leicht delokalisiert ist. Wenn die Umlagerung der β -Lactame 14, 20, 32, 42 und 48 über nichtklassische Norbornyl-Kationen verlaufen sollte, so wäre durch die Ladungsdelokalisierung von der 2- in die 1- und 6-Position auch ein Ringschluß über das C-6 zu erwarten. Im Fall der Umlagerung von 42 und 48, wo eine Unterscheidung zwischen C-1 und C-6 Ringschluß möglich ist, wurde jedoch nur Ringschluß über C-1 zu 44 bzw. 47 beobachtet.

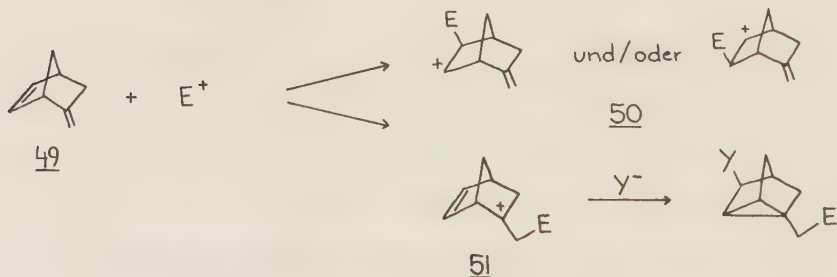


1.7 Umsetzung von 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]-
hepten-(2) 49 mit CSI

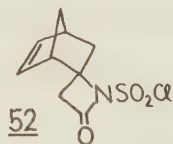
Phenylazid³³, Nitrosylchlorid³⁴ und aktivierter Schwefel³⁵ addieren sich bei der Umsetzung mit 49 ausschließlich an die endocyclische Doppelbindung. Durch den Übergang von zwei sp^2 -Zentren in zwei sp^3 -Zentren wird das gespannte Molekül energieärmer als beim Angriff auf die exocyclische Doppelbindung, bei dem nur ein sp^2 -Zentrum eines Ringkohlenstoffs in ein sp^3 -Zentrum umgewandelt wird.

Chlorwasserstoff³⁶, Ameisensäure³⁶, Jodazid³⁷, Jodisocyanat³⁸ und CSI reagieren jedoch mit der exocyclischen Doppelbindung, wobei mit Ausnahme von CSI Nortricyclanderivate entstehen.

Ein Grund für die stark abweichende Reaktivität könnte im Fall polarer Addition, die, gegenüber 50 bevorzugte Bildung des tertiären Kations 51 sein.



CSI addiert sich an 49 unter Bildung des nicht kristallisierbaren β -Lactams 52, dessen Struktur durch spektrale Daten (vgl. Tab. 1, S. 13) und Folgeprodukte bewiesen ist.

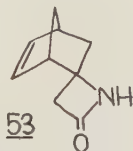


1.7.1 Strukturbeweis von 52

Für das Vorliegen eines N-Chlorsulfonyl- β -lactams spricht die hohe C=O-Frequenz bei 1820 cm^{-1} im IR-Spektrum. Außerdem zeigen die $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonensignale die für β -Lactame charakteristische chemische Verschiebung (vgl. Tab. 3, S. 24).

Im PMR-Spektrum (Abb. 7) ergeben die olefinischen Protonen doppelte Dubletts bei $\tau=3.52$ und 3.85 , während man bei exocyclischer Doppelbindung ein schwach aufgespaltenes Dublett mit großer geminaler Kopplungskonstante bei höheren τ -Werten (im Ausgangsolefin erscheinen die Protonensignale der exocyclischen Doppelbindung bei $\tau=5.2$) erwarten würde.

Nach Entfernung des Chlorsulfonylrestes mit Thiophenol/Pyridin wurde aus 52 das unsubstituierte β -Lactam 53 erhalten.



Die Struktur wird durch spektrale Daten und Elementaranalyse gestützt (IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3210 , $\nu_{\text{C=O}}$ $1760/45\text{ cm}^{-1}$; PMR: $\tau=8.9\text{-}8.05$ (m, 4H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.25$ (d, 4H) unter

dem Dublett liegen die Signale der beiden Brückenkopfprotonen, $\underline{\text{HC=CH}}$ $\tau=3.98$ und 3.75 (dd, 2H), $\underline{\text{NH}}$ $\tau=2.67$ (s, 1H).

Durch katalytische Hydrierung der CC-Doppelbindung wurde 53 in das bereits durch Redoxhydrolyse von 20 erhaltene 21 übergeführt.

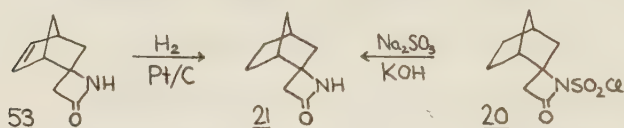
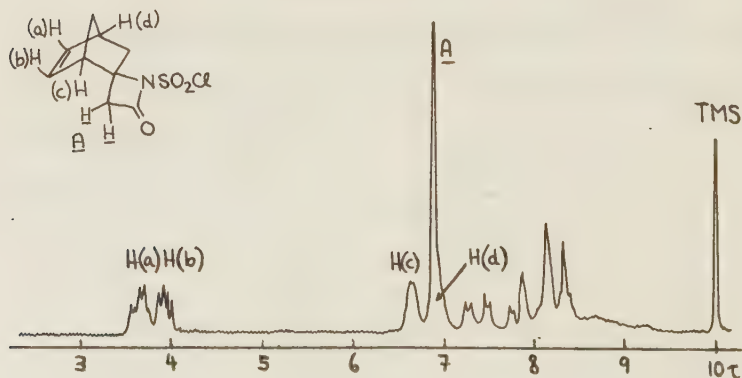
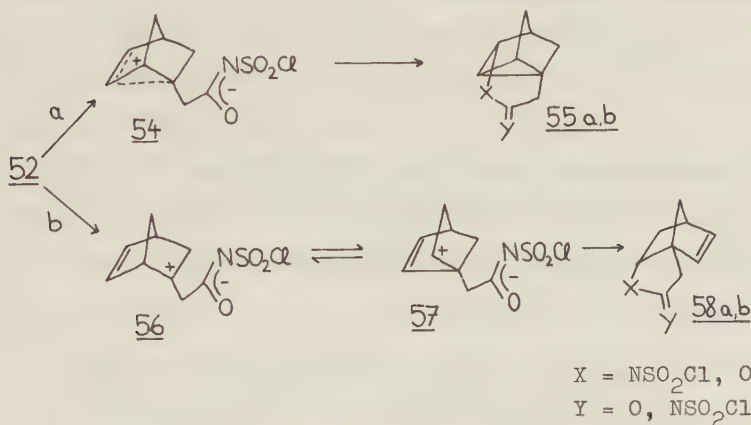


Abbildung 7 PMR-Spektrum von 52



1.7.2 Umlagerung von 52

Für die Umlagerung von 52 ergeben sich zwei Möglichkeiten:



a) Umlagerung über das durch Homoallylresonanz stabilisierte Zwitterion 54 zum Nortricyclan-derivat 55a,b.

b) Umlagerung über die Zwitterionen 56 und 57 (Wagner-Meerwein Umlagerung) zu 58a,b.

Erhitzt man eine Lösung von 52 in Methylenchlorid 24 Stunden unter Rückfluß, so ist die Bande bei 1820 cm⁻¹ durch Banden bei 1780 und 1615 cm⁻¹ ersetzt worden.

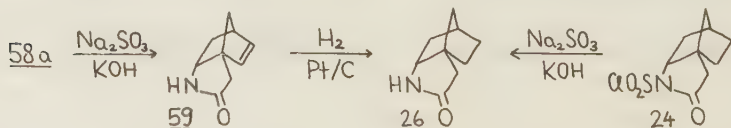
Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Benzol)

des Produkts läßt zwei Verbindungen mit sehr ähnlichen R_f -Werten erkennen, die weder säulenchromatographisch noch mit Hilfe präparativer Schichtchromatographie aufgetrennt werden konnten. Das Gemisch zeigt im PMR-Spektrum doppelte Dubletts bei $\tau=3.69$ und 3.91 , fein aufgespaltene doppelte Dubletts bei $\tau=5.28$ und 6.18 mit $J = 4$ Hz und 7 Hz. Im Massenspektrum deutet der Molekülpeak mit 248 m/e auf ein 1:1-Addukt. Ein Vergleich der spektralen Daten mit denen aus der Umsetzung von 19 mit CSI weist auf Struktur 58a,b hin.

Modellbetrachtungen zeigen, daß die Bildung des Nor-tricyclanderivats 55a,b auf Grund der dem System innewohnenden Spannung unwahrscheinlich ist.

1.7.3 Strukturbeweis von 58a

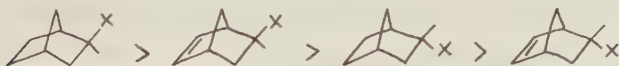
Die Redoxhydrolyse von 58a,b ergab das β -Lactam 59, dessen Struktur durch spektrale Daten (IR: ν_{N-H} 3195 , $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} ; PMR: $\tau=8.7-8.25$ (m,4H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.46$ (d,2H), Brückenkopfproton $\tau=7.05$ (breit. s,1H), CH-N $\tau=6.70$ (dd,1H), HC=CH $\tau=3.9$ (s,2H), NH $\tau=2.34$ (s,1H) und Überführung in das bereits bekannte β -Lactam 26 festgelegt wurde.



1.7.4 Einfluß der CC-Doppelbindung auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von 52

Die im Vergleich zu 20 geringere Umlagerungsgeschwindigkeit von 52 zeigt, daß die endocyclische Doppelbindung einen Einfluß auf die Ringöffnung von 52 ausübt.

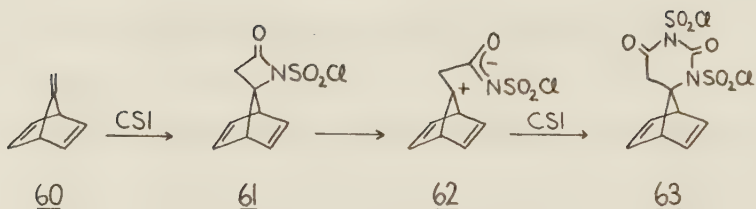
Roberts³⁹ stellte auf Grund von Sovolysedaten eine Reaktivitätsreihe auf, aus der ersichtlich ist, daß die endocyclische Doppelbindung in Norbornenylhalogeniden einen verzögernden Einfluß auf die Solvolyse besitzt.



Offensichtlich wird hier nicht der stabilisierende, mesomere Effekt der CC-Doppelbindung (Homoallylresonanz), sondern der destabilisierende, induktive Effekt wirksam.

1.8 Umsetzung von 7-Methylen-norbornadien-(2.5) 60 mit CSI

60 reagiert mit CSI unter Bildung des instabilen β -Lactams 61, das sich über das Zwitterion 62 mit einem zweiten Molekül CSI zu 63 umsetzt⁴⁰.



1.9 Umsetzung von 5-Äthyliden-bicyclo[2.2.1]-hepten-(2) 64 mit CSI

Moriconi⁴¹ erhielt bei der Umsetzung von 64 mit CSI ebenfalls ausschließlich Angriff an der exocyclischen Doppelbindung unter Bildung des β -Lactams 65, konnte jedoch keine Umlagerung beobachten.

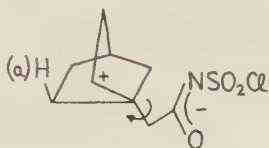


1.10 Diskussion des stereospezifischen Verlaufs der Umlagerungsreaktionen

Die Acetolyse von exo-Norbornylbrosylat ergibt exo-Norbornylacetat mit weniger als 0.02% des endo-Iso-meren⁴². Diese bemerkenswerte Stereospezifität, die Winstein und Trifan^{12,43} letztlich zur Annahme ei-nes symmetrisch überbrückten Kations führten, kann im Fall der Ringöffnung der N-Chlorsulfonyl- β -lac-

tame 14, 20, 32, 42, 48 und 52 auch wie folgt erklärt werden:

1. Die als Endprodukte entstehenden β -Lactame sind bei einem endo-Ringschluß stark gespannt.
2. Modellbetrachtungen zeigen, daß der endo-Angriff durch H(a) sterisch gehindert ist.



3. Die Anwendung des "Principle of Least Motion"⁴⁴ führt zum exo-Produkt. Der Ringschluß zum endo-Produkt setzt eine Rotation der CC-Bindung um 90° voraus.

2. Bicyclo [2.2.1] hepten-(2)-derivate

2.1 Allgemeines

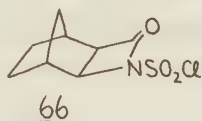
Während die 2-Methylen-bicyclo [2.2.1] heptan-derivate nur mit stark elektrophilen Cycloadditionspartnern wie z.B. CSI reagieren, ist die endocyclische Doppelbindung in bicyclischen Systemen auf Grund der Spannung, die sie dem System verleiht, auch dem Angriff weniger stark elektrophiler Cycloadditionspartner

zugänglich. Die Reaktion mit Phenylazid war in früheren Jahren ein Beweis für das Vorliegen einer endocyclischen Doppelbindung⁴⁵.

Bei der Umsetzung von Norbornen mit 1.3-Dipolen^{46,47}, Benzolsulfonylisocyanat⁴ und Diphenylketen⁴⁸ wurde nie eine Umlagerung beobachtet.

2.2 Umsetzung von Norbornen mit CSI

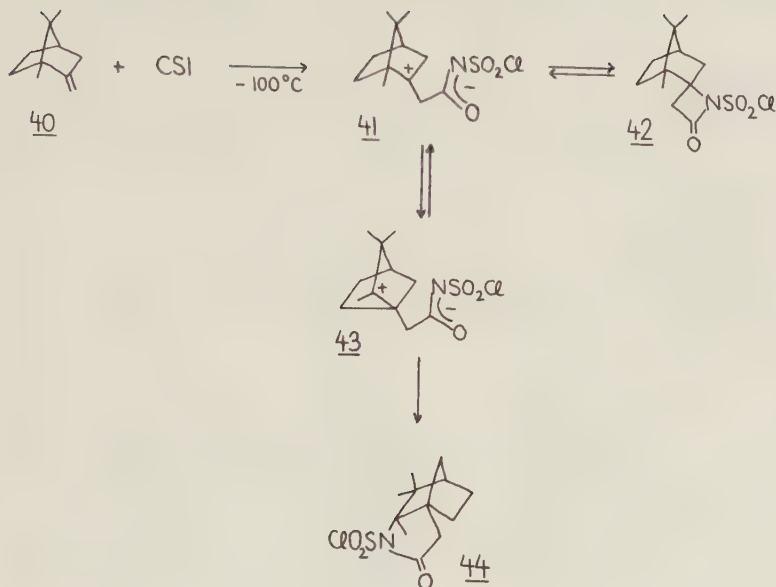
Moriconi⁴ erhielt bei der Cycloaddition von CSI an Norbornen ein nicht kristallisierbares β -Lactam, dem er die Struktur 66 zuschrieb.



Er beobachtete langsame Zersetzung des Produkts bei Raumtemperatur, konnte jedoch kein Sekundärprodukt isolieren.

2.3 Umsetzung von 2-Methyl-norbornen-(2) 67 mit CSI

Auch bei der Umsetzung von 67 mit CSI wurde ein weder kristallisierbares, noch destillierbares β -Lactam erhalten, dem Struktur 68 zugeordnet wurde.



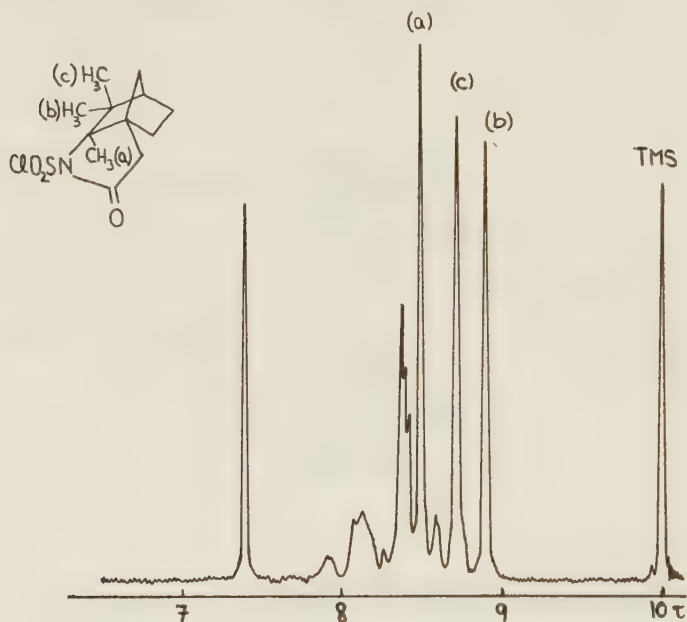
Auffallend ist die im Vergleich zu 14, 20 und 32 niedrige IR-Carbonylfrequenz von 42.

1.5.1 Diskussion des PMR-Spektrums von 44

Im Vergleich zu 34a, bei dem durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe eine Verschiebung des Signals der Methylgruppe um 0.15 ppm nach tiefem Feld erfolgt, bewirkt bei 44 der Chlorsulfonylrest am Stickstoff eine Verschiebung sämtlicher Methylgrup-

pensignale nach tieferem Feld (Modellbetrachtungen).

Abbildung 3 PMR-Spektrum von 44



Für $\text{CH}_3(\text{b})$ ergibt sich auf Grund des größten Abstandes zum Chlorsulfonylrest die geringste chemische Verschiebung. $\text{CH}_3(\text{a})$ sollte, da hier noch die benachbarte Lage zu einer funktionellen Gruppe hinzukommt, die größte Verschiebung erfahren. $\text{CH}_3(\text{c})$, das im Fall eines endo-Ringschlusses die geringste chemische Verschiebung erfahren sollte, zeigt im PMR-Spektrum eine Verschiebung von 0.18 ppm nach tieferem Feld gegen-

über $\text{CH}_3(\text{b})$.

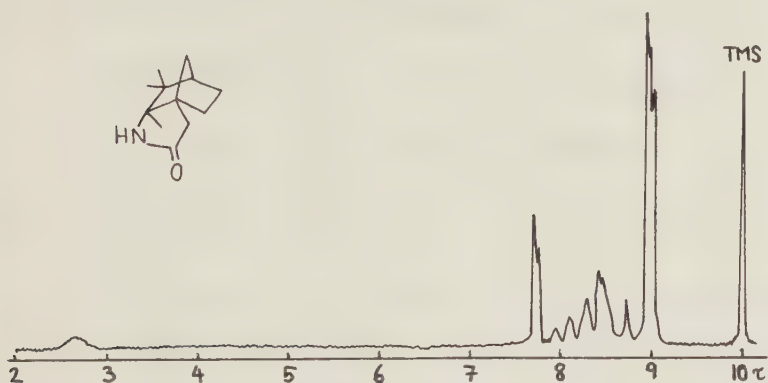
1.5.2 Redoxhydrolyse von 44

Die Redoxhydrolyse von 44 ergab das β -Lactam 45.



Die Struktur wird durch die Elementaranalyse und spektrale Daten gestützt (IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3190, 3060, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1}). Im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 4) zeigen die Signale der Methylgruppen gegenüber 44 eine Verschiebung nach höherem Feld.

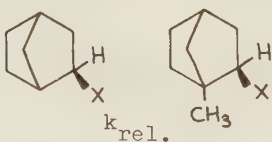
Abbildung 4 PMR-Spektrum von 45



1.6 Umsetzung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-
bicyclo[2.2.1]heptan 46 mit CSI

Eine Methylgruppe in 1-Stellung des Norbornans erzeugt eine beträchtliche Beschleunigung der Solvolysegeschwindigkeit einer 2-exo "leaving group"^{30,31} (vgl. Tab. 4). Sterische Wechselwirkungen zwischen dem 1-Methyl- und dem 2-exo-Substituenten erscheinen nicht groß genug um diese Beschleunigung zu rechtfertigen.

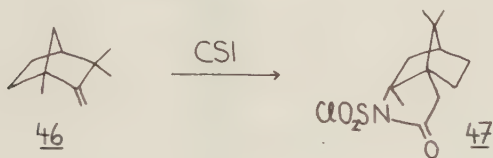
Tabelle 4 Solvolysegeschwindigkeiten von Norbornyl-
derivaten

X		
Cl (70°C)	1.0	52
OTs (25°C)	1.0	68

Das durch Wittigreaktion an Fenchon leicht zugängliche 46 erschien als brauchbare Verbindung, um die Wirkung einer Methylgruppe in 1-Stellung des Norbornans auf die Ringöffnung der N-Chlorsulfonyl-

β -lactame zu prüfen.

Bei der Umsetzung von 46 mit CSI in Äther bei -60°C wurden nach der üblichen Aufarbeitung farblose Prismen erhalten, denen auf Grund der IR- und PMR-Spektren die Struktur 47 zugeordnet wurde (vgl. Tab. 2).



Auch hier führen Modellbetrachtungen und die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Signale im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 5) zu dem Schluß, daß exo-Ringschluß erfolgt sein muß. Bei einem endo-Ringschluß sollte sich die chemische Verschiebung von $\text{CH}_3(\text{b})$ nicht von der von $\text{CH}_3(\text{c})$ unterscheiden. Auch ein Vergleich der Lage des Signals von $\text{CH}_3(\text{b})$ mit dem Signal der syn-Methylgruppe in 34a,35a (vgl. Abb. 6), bei dem die exo-Konfiguration durch die Aufspaltung des Signals des tertiären Protons $\text{H}(\text{a})$ bewiesen ist, zeigt gute Übereinstimmung.

Abbildung 5 PMR-Spektrum von 47

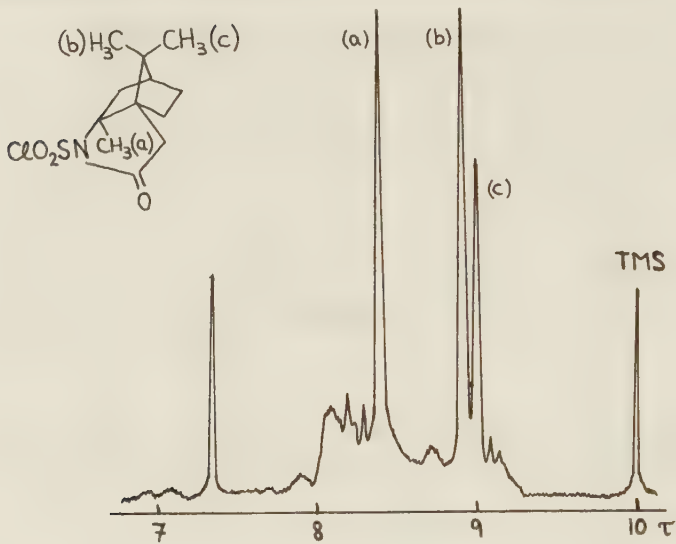
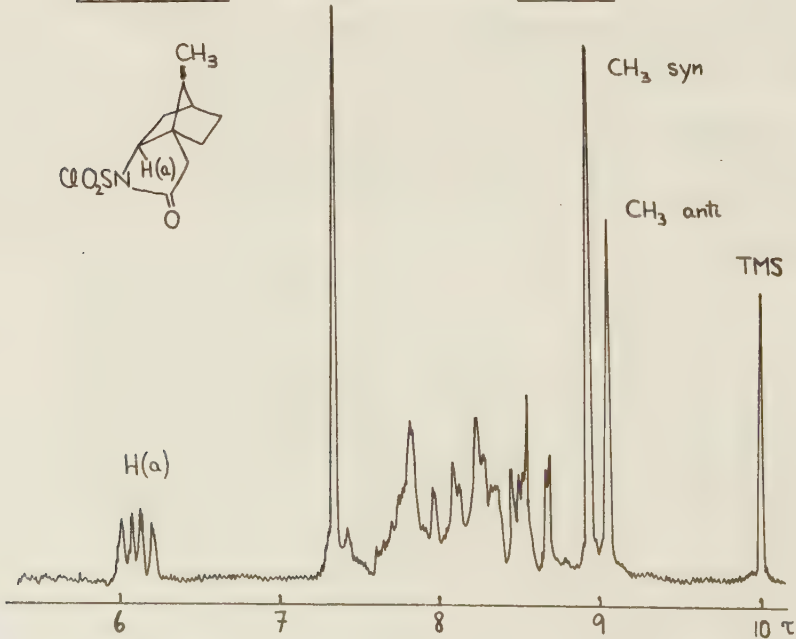
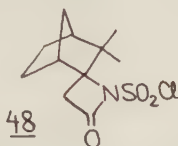


Abbildung 6 PMR-Spektrum von 34a, 35a



Um die thermodynamische Stabilität des primär entstehenden β -Lactams 48 zu untersuchen, wurde eine

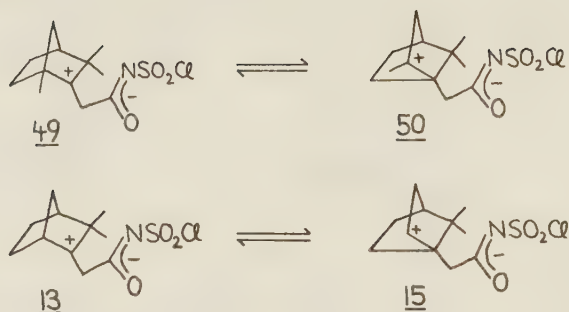


Lösung von 46 in Frigen 11 bei -100°C mit der äquivalenten Menge von CSI versetzt und die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt.

Bei -100°C erschien im C=O -Bereich nur die dem β -Lactam 48 zuzuordnende Bande bei 1812 cm^{-1} . Bei -80°C trat bereits Umlagerung zu 47 ein.

Es ist also bei 48 im Vergleich zu 14 eine Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit zu beobachten, die mit den Ergebnissen der Solvolyse von 2-exo-Norbornylchlorid (tosylat) und 1-Methyl-2-exo-norbornylchlorid (tosylat) in Einklang steht (vgl. Tab. 4).

Vom Standpunkt eines sich im Gleichgewicht befindlichen klassischen Carbokationenpaares aus ist diese Beschleunigung der Umlagerung darauf zurückzuführen, daß im Vergleich zu 15 bei 50 ein tertiäres Kation vorliegt.



Olah³² konnte mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie die nichtklassische Natur des Norbornyl-Kations bestätigen. Ob aber bei solvolytischen Vorgängen tatsächlich das Ion gebildet wird, kann nicht entschieden werden. Im 2-Methyl-norbornyl-Kation ist nach Olah³² ein Carbenium-Zentrum vorhanden, das nur leicht delokalisiert ist. Wenn die Umlagerung der β -Lactame 14, 20, 32, 42 und 48 über nichtklassische Norbornyl-Kationen verlaufen sollte, so wäre durch die Ladungsdelokalisierung von der 2- in die 1- und 6-Position auch ein Ringschluß über das C-6 zu erwarten. Im Fall der Umlagerung von 42 und 48, wo eine Unterscheidung zwischen C-1 und C-6 Ringschluß möglich ist, wurde jedoch nur Ringschluß über C-1 zu 44 bzw. 47 beobachtet.

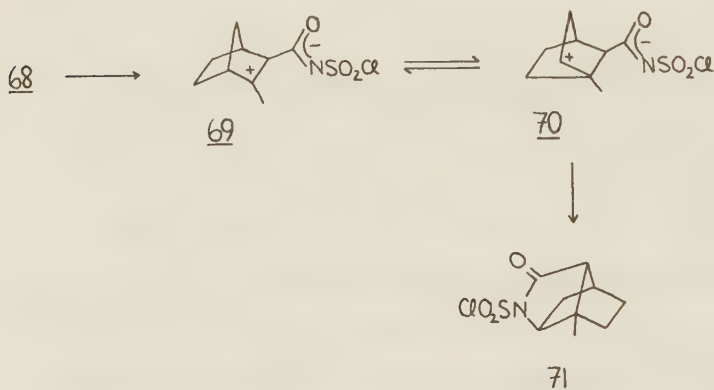


In Norbornanen ist die Kopplungskonstante zwischen den Brückenkopfprotonen und den benachbarten exo- und endo-Protonen verschieden¹⁹. Exo-Protonen ergeben eine Kopplungskonstante $J = 3-5$ Hz, während endo-Protonen keine Kopplung zeigen.

Das PMR-Spektrum von 68 in CDCl₃ zeigt bei $\tau=7.13$ ein Singulett, das dem endo-Proton H(a) zuzuordnen ist und zugleich die Markownikow-Orientierung der Cycloaddition beweist. Im Falle einer inversen Addition sollte H(a) eine größere chemische Verschiebung erfahren, wie die Signale der tertiären Protonen der γ -Lactame 16, 24, 34a,35a und 58a zeigen. H(b) und H(c) erscheinen als breite Singuletts bei $\tau=7.14$ (unter dem Signal von H(a) und 7.31, die Methylprotonen als Singulett bei $\tau=8.2$. Die restlichen Protonen ergeben ein breites Multiplett von $\tau=8.3-9.0$. Im IR-Spektrum deutet die hohe Carbonylfrequenz von 1815 cm^{-1} auf ein N-Chlorsulfonyl- β -lactam hin.

2.3.1 Versuche zur Umlagerung von 68

68 sollte sich ähnlich wie 20 über die Zwitterionen 69 und 70 in das β -Lactam 71 umlagern.



Nach 1-stdg. Erhitzen einer Lösung von 68 in Methylenchlorid unter Rückfluß zeigte das IR-Spektrum im Carbonylbereich keine Absorption mehr. Das Dünnschichtchromatogramm (in Benzol/Essigester 1:1) zeigte keine definierte Verbindung an. Auch unter milderer Bedingungen konnte neben dem β -Lactam 68 kein Sekundärprodukt nachgewiesen werden. Bei der Hochvakuumdestillation von 68 trat Zersetzung unter Schwefeldioxid-Abspaltung ein.

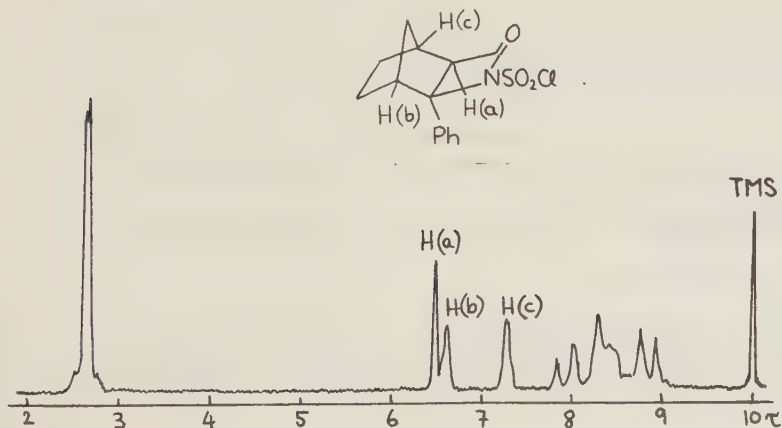
2.4 Umsetzung von 2-Phenyl-norbornen-(2) 72 mit CSI

Ein 2-Phenyl-Rest im Norbornansystem erhöht die Solvolysegeschwindigkeit von Norbornyltosylat um den Faktor $3 \cdot 10^8$ Lit.⁴⁹. Der Ersatz der Methylgruppe in 68 durch eine Phenylgruppe sollte daher die β -Lactam-Ringöffnung erleichtern.

Die Umsetzung von 72 mit CSI in Äther bei -40°C ergab in nahezu quantitativer Ausbeute ein farbloses Produkt, dem die Struktur 73 zugeordnet wurde.



Abbildung 8 PMR-Spektrum von 73



Die starke Verschiebung des Signals von H(a) nach tiefem Feld ist auf den Anisotropieeffekt des Phenylrestes zurückzuführen (vgl. Abb. 8).

Im IR-Spektrum erscheint die C=O-Absorption bei 1814 cm^{-1} .

2.4.1 Versuche zur Umlagerung von 73

73 erwies sich als bei Raumtemperatur unter Feuchtheitsausschluß unbegrenzte Zeit stabil und wurde deshalb, um zu Sekundärprodukten zu gelangen, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in abgeschmolzenen Ampullen auf 100°C erhitzt.

Nach 1-stdg. Erhitzen zeigte das IR-Spektrum eine Intensitätsabnahme der Bande bei 1814 cm^{-1} und eine im Ausgangsspektrum nicht vorhandene Bande bei 2250 cm^{-1} .

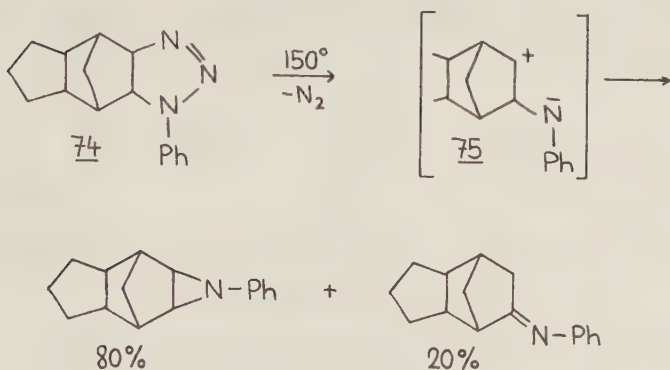
Nach 3-stdg. Erhitzen wurde eine weitere Abnahme der Carbonylbande, jedoch auch eine Abnahme der Bande bei 2250 cm^{-1} beobachtet. Nach 4-stdg. Erhitzen wurde ein völlig unstrukturiertes Spektrum erhalten.

Möglicherweise tritt unter den gewählten Bedingungen eine Rückspaltung des Cycloaddukts 73 in die Ausgangskomponenten ein, die dann zu undefinierten Produkten reagieren.

Eine Erklärung für das Fehlen von Umlagerungsreaktionen im Bicyclo 2.2.1 hept-2-en-System kann auf

Grund des geringen Materials nicht gegeben werden. Auf keinen Fall ist es jedoch ein Hinweis auf einen konzertierten Einstufen-Prozess der Cycloaddition von CSI an Olefine⁴⁰.

Die Pyrolyse von 74⁵¹, die nach Huisgen⁴⁶ über die Bildung des 1.3-Dipols 75 verläuft, ergibt ebenfalls keine Umlagerungsprodukte.



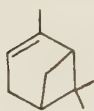
Auf weitere Umsetzungen von CSI mit Bicyclo[2.2.1]-hept-2-enen wurde wegen der schlechten Zugänglichkeit dieser Systeme verzichtet.

3. Bicyclo [3.1.1] heptan-derivate

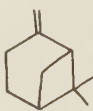
3.1 Allgemeines

Von den isomeren Pinenen (α - und β -Pinen) ist bekannt, daß sie in Gegenwart von Säuren unter Ringerweiterung zu Bornan- und Fenchan-Derivaten oder unter Ringöffnung zu Derivaten des p-Menthans reagieren^{52,53}.

Der erstere Weg ist unter nichtwässrigen Bedingungen bevorzugt, der letztere unter wässrigen Bedingungen.



α -Pinen



β -Pinen



Bornan-



Fenchan-



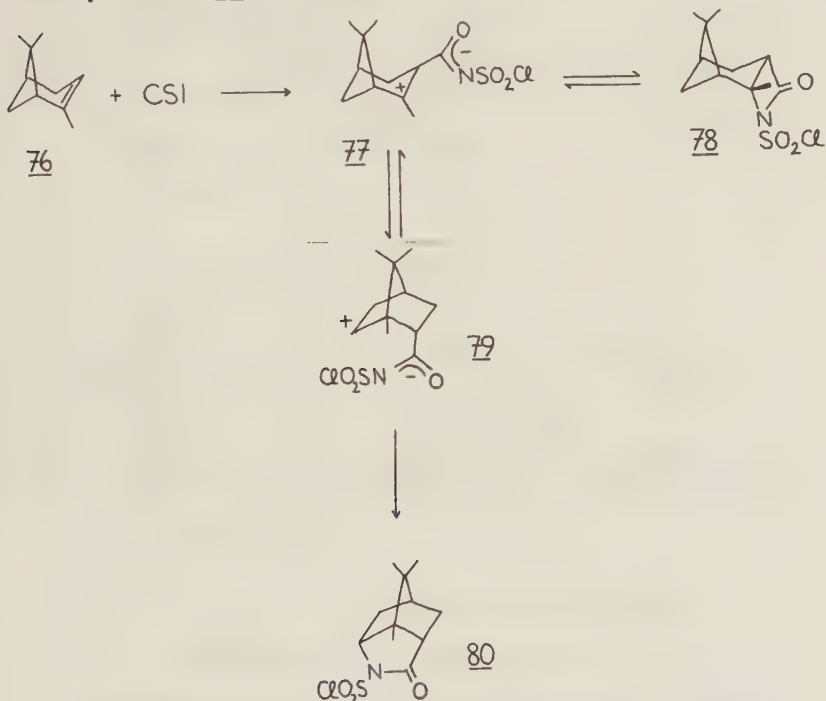
p-Menthan

Die Unterschiede in den Ausbeuteverhältnissen wurden von den Autoren auf kleine Unterschiede in der Geometrie der formal identischen Carbokationen zurückgeführt⁵⁴. Neuere Untersuchungen von C.M. Williams⁵⁵ zeigen jedoch, daß die Umlagerungsprodukte aus der säurekatalysierten Hydratisierung von α - und β -Pinen qualitativ und quantitativ identisch sind und somit bei beiden Reaktionen dieselbe Zwischenstufe beteiligt ist.

CSI-Addition an α -Pinen sollte zum Bornansystem, an β -Pinen zum Fenchansystem führen.

3.2 Umsetzung von α -Pinen 76 mit CSI

Die Umsetzung von 76 mit CSI ergab das mäßig stabile β -Lactam 78, das sich im festen Zustand bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 7 Stunden (IR-spektroskopisch gemessen im KBr-Pressling) in das β -Lactam 80 umlagerte.

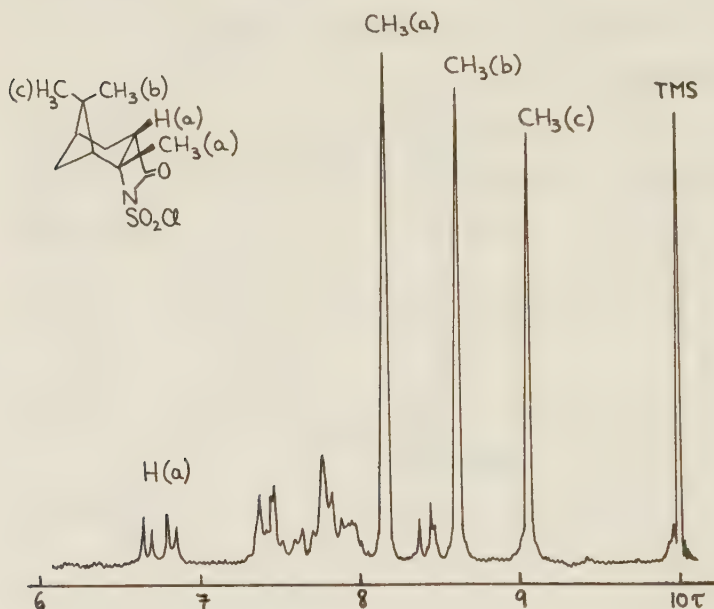


78 zeigt im IR-Spektrum zwei SO_2 -Banden bei 1410 und 1178 cm^{-1} , sowie die für N-Chlorsulfonyl- β -lactame charakteristische Carbonylbande bei 1815 cm^{-1} .

Im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 2) ist das doppelte Dub-

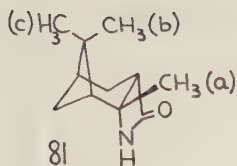
lett für H(a) auf die unterschiedliche Kopplung mit den 4-Protonen zurückzuführen.

Abbildung 9 PMR-Spektrum von 78



3.2.1 Redoxhydrolyse von 78

Die Redoxhydrolyse von 78 lieferte das stabile β -Lactam 81, dessen Struktur durch Elementaranalyse und spektrale Daten gestützt wird.



IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3210, $\nu_{\text{C=O}}$ 1765, 1750 cm^{-1} .

PMR: $\text{CH}_3(\text{c})$ $\tau=9.09$ (s, 3H), $\text{CH}_3(\text{b})$ $\tau=8.68$ (s, 3H)

$\text{CH}_3(\text{a})$ $\tau=8.52$ (s, 3H), $\tau=8.5-7.6$ (m, 6H)

CH-C=O $\tau=7.14$ (dd, $J=2.5$ und 9 Hz, 1H)

NH $\tau=2.99$ (s, 1H)

3.2.2 Umlagerung von 78

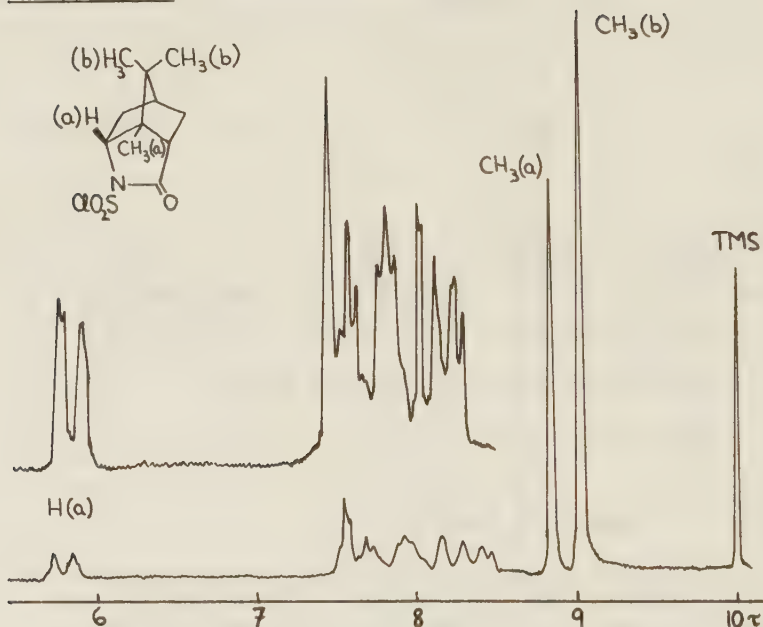
Eine Lösung von 78 in absolutem Äther ergab nach 2-tägigem Rühren unter Stickstoff in nahezu quantitativer Ausbeute das β -Lactam 80.

Die Strukturzuordnung erfolgte durch spektrale Daten, Elementaranalyse und Folgeprodukt.

80 zeigt im IR-Spektrum zwei SO_2 -Banden bei 1419 und 1180 cm^{-1} , sowie die für N-Chlorsulfonyl- β -lactame charakteristische Bande bei 1780 cm^{-1} .

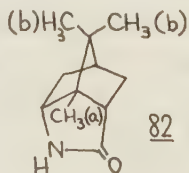
Im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 10) zeigt die chemische Verschiebung der Methylsignale nach höherem Feld gegenüber 78, daß der Einfluß des Chlorsulfonylrestes auf die chem. Verschiebung der Methylsignale strukturbedingt geringer wurde.

Abbildung 10 PMR-Spektrum von 80



3.2.3 Redoxhydrolyse von 80

80 wurde durch Redoxhydrolyse in das N-unsubstituierte β -Lactam 82 umgewandelt. Das IR-Spektrum ($\nu_{\text{N-H}}$ 3210, $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1}) und das PMR-Spektrum ($\text{CH}_3(\text{b})$ $\tau=9.08$ (s, 6H), $\text{CH}_3(\text{a})$ $\tau=8.9$ (s, 3H), $\tau=8.8-7.65$ (m, 6H), CH-N $\tau=6.62$ (d, 1H), NH $\tau=2.6$ (s, 1H) sichern die Struktur.



war.

Das bei der wässrigen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Produkt zeigte im IR-Spektrum zwei NH-Banden bei 3520 und 3405 cm^{-1} , sowie eine Carboxylbande bei 1680 cm^{-1} .

Die Analysenwerte ergaben, daß der Chlorsulfonylrest durch Wasserstoff ersetzt worden war.

Mit Hilfe des PMR-Spektrums (vgl. Abb. 11) konnte die Struktur des β - μ ungesättigten Carbonsäureamids 85 gesichert werden.

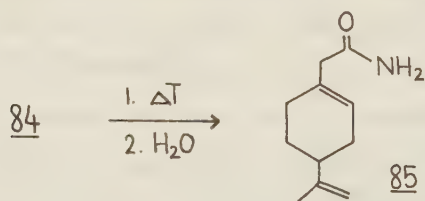
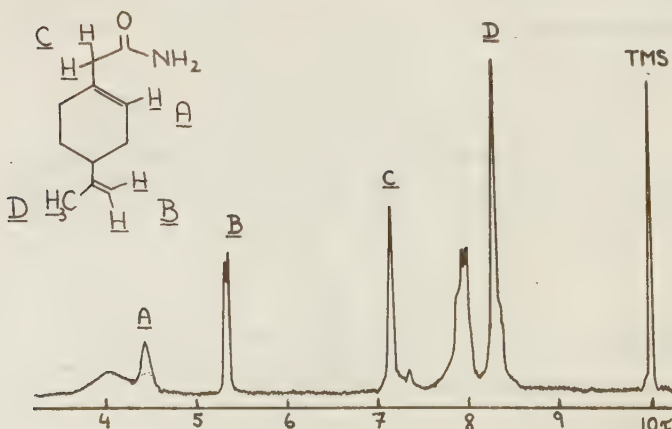
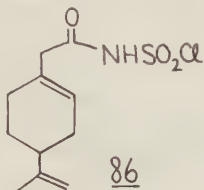


Abbildung 11 PMR-Spektrum von 85

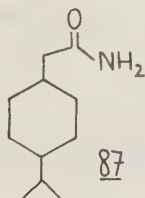


Das bei der PMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion beobachtete Singulett bei $\tau=0.1$ wird dem $\text{NH-SO}_2\text{Cl}$ -Proton des unverseiften Amids 86 zugeschrieben.



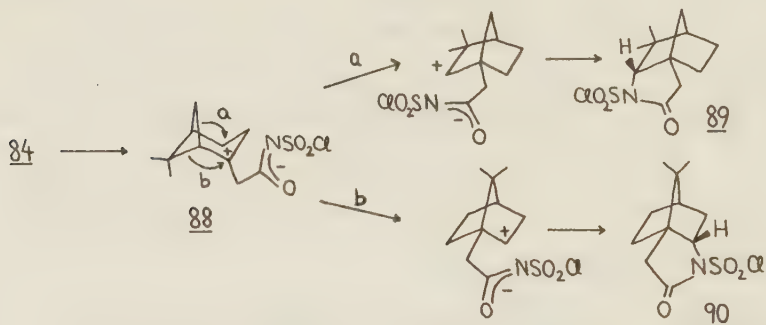
3.3.1 Hydrierung von 85

Die mit Platin/Aktivkohle als Katalysator durchgeführte Hydrierung von 85 ergab das p-Menthanderivat 87, dessen Struktur durch Elementaranalyse und spektrale Daten gesichert wird (IR: in CHCl_3 $\nu_{\text{N-H}}$ 3523, 3410, $\nu_{\text{C=O}}$ 1670 cm^{-1} ; PMR: in d_6 -DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{-C}$ $\tau=9.16$ (d, $J=6,6\text{H}$), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=8.05$ (d, 2H), NH $\tau=3.4$ (s, 2H), $\tau=8.9-8.1$ (m, 11H).



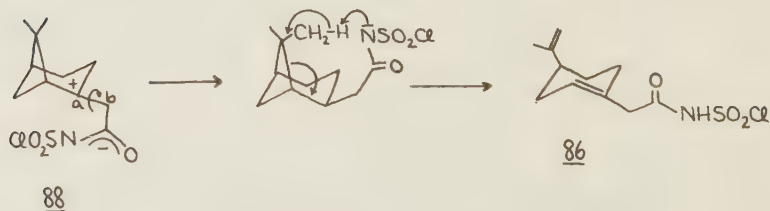
3.3.2 Mechanismus der Umlagerung von 84

Die Umlagerung des β -Lactams 84 sollte auf dem Weg a zu 89 oder auf dem Weg b zu 90 führen.



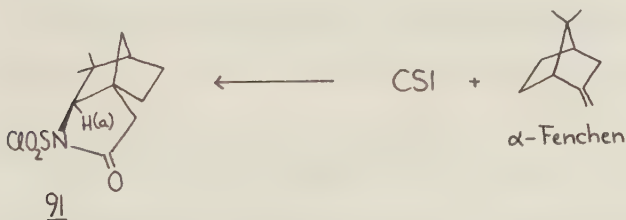
In beiden Fällen sollten aber endo-Ringschlußprodukte resultieren, die wegen ihrer Spannung energetisch ungünstig sind.

Durch Rotation um die C_a-C_b Bindung erreicht das Zwitterion 88 eine günstige Geometrie für eine Umlagerung, die zum Limonenderivat 86 führt.



Über die Umsetzung von α - und β -Pinen mit CSI wurde vor kurzem auch von anderen Autoren^{56,57,58} berichtet.

Das von Sasaki⁵⁶ bei der Reaktion von β -Pinen mit CSI in 12,6% Ausbeute gefundene exo-Ringschlußprodukt 91 konnte bei der Verfolgung der Reaktion im PMR-Spektrum nicht beobachtet werden, obwohl H(a) laut Lit. 56 als Dublett bei $\tau=6.57$ erscheinen sollte. Außerdem ergeben spektrale Daten und Schmelzpunkt keine Übereinstimmung mit dem aus α -Fenchon und CSI erhaltenem 91¹⁷.

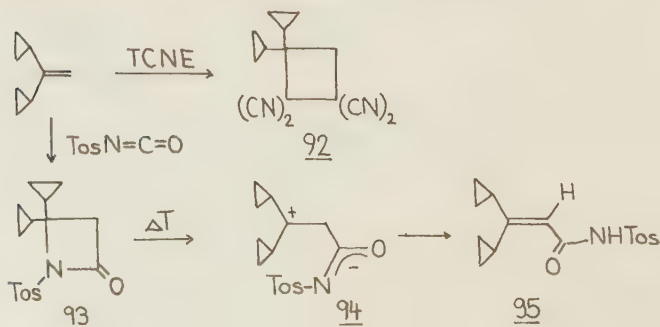


II. Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat mit Vinylcyclopropanen

1. Allgemeines

Die Stabilisierung von Carbokationen durch α -ständige Cyclopropylgruppen ist durch viele Beispiele belegt^{59,60}. Der Einfluß der Cyclopropylgruppen als Substituenten auf die Reaktionsweise von Mehrfachbindungen ist erst in jüngster Zeit eingehender untersucht worden^{61,62,63}. Die Umlagerungsmöglichkeit von α -Cyclopropylcarbenium-ionen⁶⁴ sollte zusätzliche Aussagen über den Mechanismus von Cycloadditionen - Unterscheidung zwischen synchronem und polar-zweistufigem Verlauf - erlauben.

Bei den bisher untersuchten Cycloadditionsreaktionen an Vinylcyclopropane konnte keine Umlagerung der Cyclopropylgruppe beobachtet werden. Effenberger⁶¹ erhielt bei der Umsetzung von 1.1-Dicyclopropyl-äthylen mit Tetracyanäthylen das Cyclobutanderivat 92, bei der Umsetzung mit Tosylisocyanat in Äther bei 20°C das β -Lactam 93, das sich in siedendem Benzol über den Dipol 94 in das Acrylamid 95 umlagerte.



2. Umsetzung von 1.1-Dicyclopropyl-äthylen 96 mit CSI

96 reagiert mit CSI in Äther bei -60°C rasch unter Bildung farbloser Kristalle, die sich bei Raumtemperatur schnell in Sekundärprodukte umwandeln.

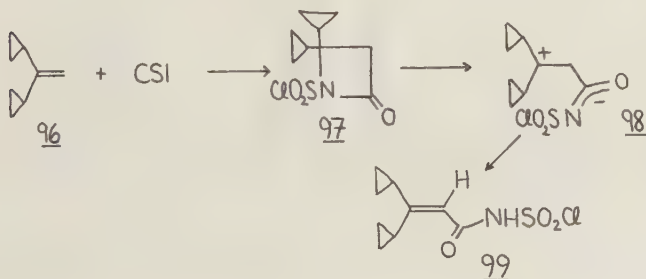
Spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei -60°C zeigte die primäre Bildung eines β -Lactams 97 an (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1816 cm^{-1} ; PMR: $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.33$ (s, 2H), Cyclopropyl $\tau=8.3\text{-}9.6$ (m, 10H)).

Wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht, so konnte nach Anreiben und erneuter Kühlung auf -60°C ein feuchtigkeitsempfindliches Produkt isoliert werden, dem auf Grund der spektralen Daten die Struktur eines ungesättigten Carbonsäureamids 99 zugeordnet wurde.

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3290 , $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1}

PMR: Cyclopropyl $\tau=9.5\text{-}8.8$ (m, 10H), C=CH $\tau=4.52$ (s, 1H), NH $\tau=0.06$ (s, 1H)

Die Umlagerung von 97 in 99 ist nur über den Dipol 98 möglich.



Durch PMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von 96 mit CSI konnte 99 als einziges Folgeprodukt der Ringöffnung von 97 nachgewiesen werden.

2.1 Hydrolyse von 99

Der Versuch, 99 zum unsubstituierten Carbonsäureamid zu hydrolysieren, mißlang. Selbst bei genauem Einhalten eines pH-Wertes zwischen 6 und 7 entstand bei der Hydrolyse von 99 das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt 100, dessen Konfiguration nicht geklärt werden konnte. Elementaranalyse, IR- und PMR-Spektrum (vgl. Abb. 12) stützen die Struktur 100.

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3390, 3198, $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1}

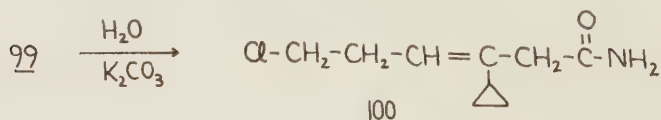
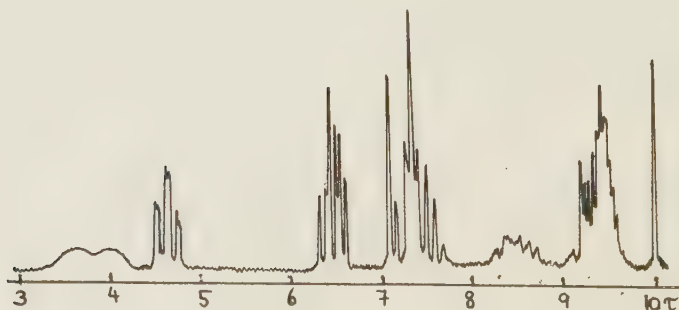


Abbildung 12 PMR-Spektrum von 100



3. Umsetzung von 2-Cyclopropyl-propen 101
mit CSI

Die Reaktion von 101 mit CSI verlief über das spektroskopisch nachgewiesene β -Lactam 102 (IR: $\nu_{C=O}$ 1814 cm^{-1} ; PMR: vgl. Abb. 13) zum Substitutionsprodukt 103, das jedoch nicht kristallin erhalten werden konnte.

IR: ν_{N-H} 3310, $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1}

PMR: Cyclopropyl $\tau=9.5-8.8$ (m, 5H), CH_3 $\tau=7.93$ (s, 3H)
 $\text{C}=\underline{\text{CH}}$ $\tau=4.19$ (s, 1H), NH $\tau=-0.02$ (s, 1H)

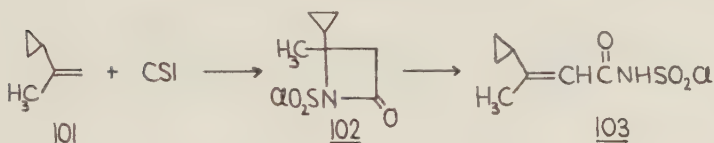
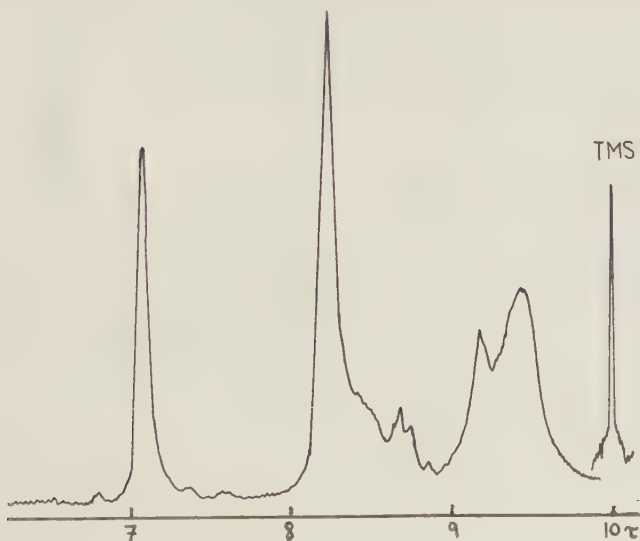


Abbildung 13 PMR-Spektrum von 102 bei -30°C

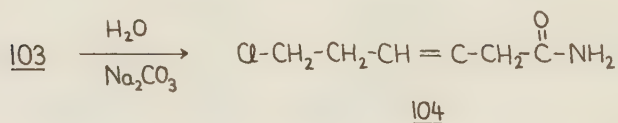


3.1 Hydrolyse von 103

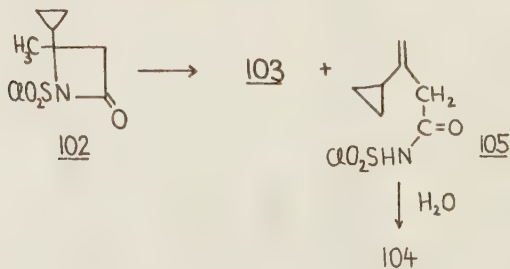
Die Hydrolyse von 103 mit wässriger Sodalösung ergab das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt 104. Die Struktur wird durch die spektralen Daten und die Elementaranalyse gestützt.

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3390, 3180, $\nu_{\text{C=O}}$ 1680, 1663 cm^{-1}

PMR: CH_3 $\tau=8.26$ (s, 3H), $\text{CH}_2\text{-CH}$ $\tau=7.4$ (fein aufgesp. t, 2H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.03$ (s, 2H), $\text{CH}_2\text{-Cl}$ $\tau=6.42$ (t, 2H), CH=C $\tau=4.6$ (fein aufgesp. t, 1H), NH_2 $\tau=3.9$ (s, 2H)



Barton⁶⁵, der bei der Umsetzung von 101 mit CSI nach wässriger Aufarbeitung ebenfalls 104 erhielt, nahm an, daß 104 durch Addition von Chlorwasserstoff an 105 gemäß folgendem Schema entstehe:

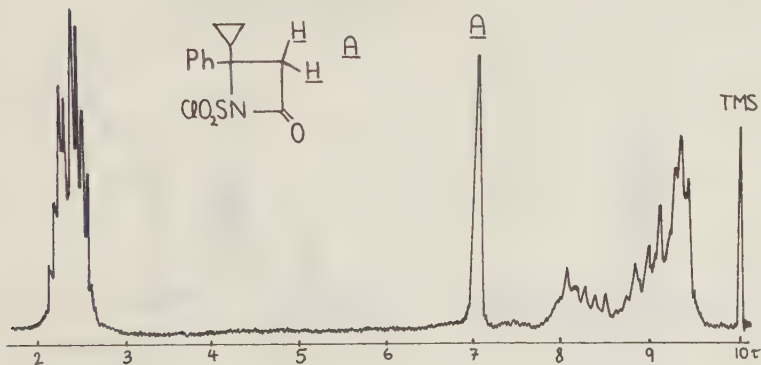


Die PMR-spektroskopische Untersuchung der Ringöffnung von 102 ergab jedoch keine Hinweise für die Bildung von 105, das durch die charakteristische Lage der Signale der Methylenprotonen im PMR-Spektrum leicht erkennbar sein sollte.

4. Umsetzung von α -Cyclopropyl-styrol 106 mit CSI

Das Produkt der Umsetzung von 106 mit CSI zeigte die für β -Lactame charakteristische Carbonylab-sorption im IR-Spektrum bei 1812 cm^{-1} . Auch das PMR-Spektrum (vgl. Abb. 14) steht mit der Struktur des β -Lactams 107 in Einklang.

Abbildung 14 PMR-Spektrum von 107 bei -60°C



Die Umlagerung von 107 zum Substitutionsprodukt 108 erfolgte bei Raumtemperatur in Methylenchlorid, aus dem sich 108 in farblosen Blättchen abschied.

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3300, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1}

PMR: vgl. Abb. 15

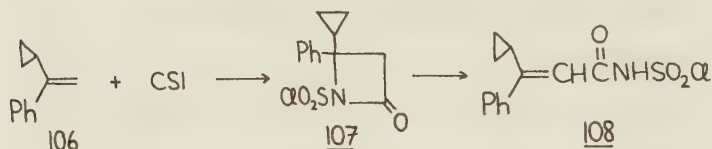
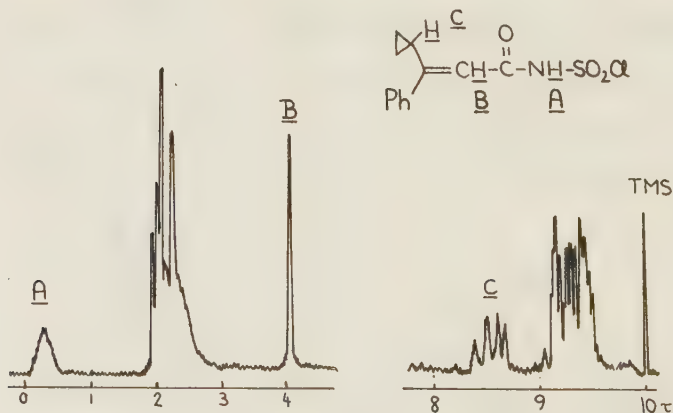
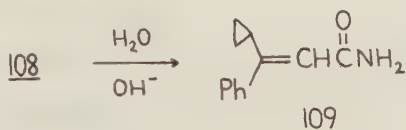


Abbildung 15 PMR-Spektrum von 108



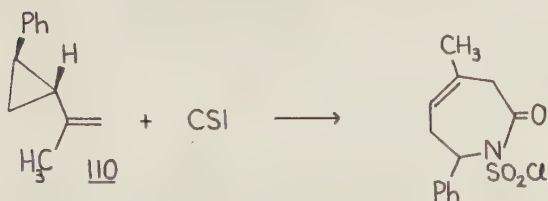
4.1 Hydrolyse von 108

Während sich aus den Substitutionsprodukten 99 und 103 nach der Hydrolyse nur die Chlorwasserstoff-Additionsprodukte erhalten ließen, konnte Pasto⁶⁶ bei der Hydrolyse von 108 das ungesättigte Amid 109 isolieren.



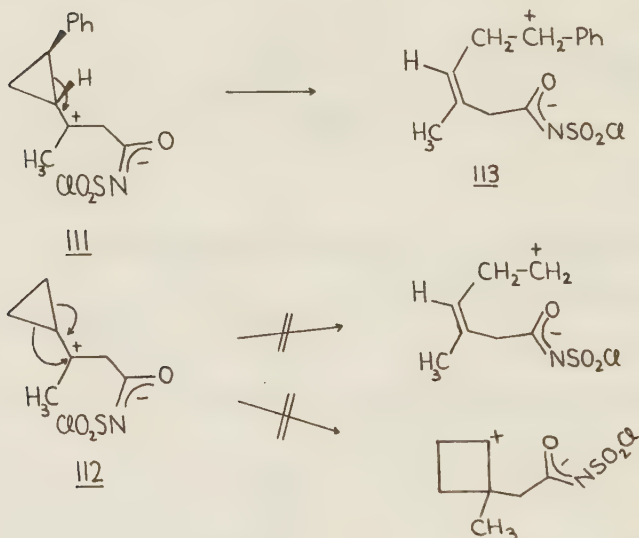
5. Umsetzung von 2-(2'-Phenyl)-cyclopropylpropen 110 mit CSI

Pasto⁶⁶ beobachtete bei der Reaktion von 110 mit CSI die Ringöffnung der Cyclopropylgruppe:

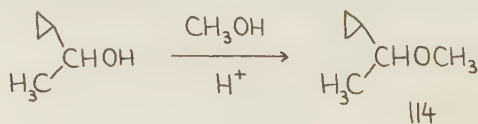


Das verschiedene Verhalten der dipolaren Zwischenstufen 111 und 112 ergibt sich aus den unterschiedlichen Möglichkeiten zur Stabilisierung des kationischen Zentrums. Während sich in 111 das

Cyclopropylcarbinylkation zum Benzylkation stabilisieren kann, hat 112 weder durch Ringöffnung des Cyclopropanrings, noch durch Ringerweiterung zum Cyclobutanring die Möglichkeit, sich in ein energieärmeres Kation umzuwandeln.



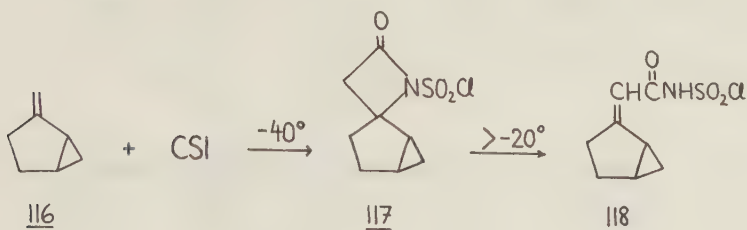
Auch die säurekatalysierte Methanolyse von 1-Cyclopropyläthanol, die ohne Zweifel nach einem S_N1-Prozess verläuft, führt nicht zum Cyclobutylderivat, sondern zum Äther 114⁶⁷.



6. Umsetzung von 2-Methylen-bicyclo[3.1.0]-
hexan 116 mit CSI

Tieftemperaturspektroskopische Beobachtung der Reaktion von 116 mit CSI bei -40°C lieferte Hinweise auf eine primäre β -Lactambildung 117 (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1812cm^{-1} PMR: Cyclopropyl $\tau=9.9-9.0$ (m, 2H), $\tau=8.6-7.5$ (m, 6H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=6.74$ (s, 2H).

Beim Aufwärmen der Probe verschwand das Signal der $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonen des β -Lactams 117 unter Bildung eines schwach aufgespaltenen Singulets bei $\tau=4.6$ und eines breiten Singulets bei $\tau=-0.2$. Im IR-Spektrum zeigte sich bei Raumtemperatur eine N-H-Absorption bei 3310 cm^{-1} , sowie eine Bande bei 1748 cm^{-1} . Dem Produkt, das nicht kristallin erhalten werden konnte, ist demnach die Struktur des Carbonsäureamids 118 zuzuordnen.



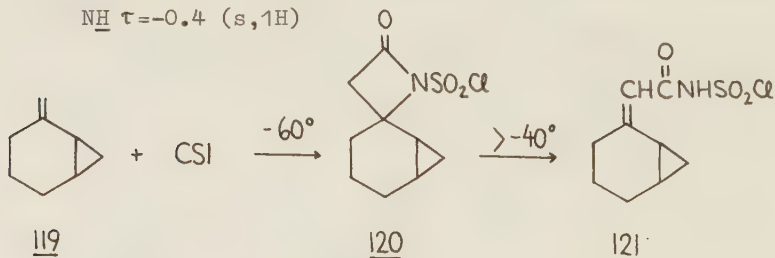
7. Umsetzung von 2-Methylen-bicyclo[4.1.0]-heptan 119 mit CSI

Das Produkt der Reaktion von 119 mit CSI in Methylchlorid bei -60°C zeigte im IR-Spektrum eine Bande bei 1812 cm^{-1} , im PMR-Spektrum das Signal der $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -Protonen des β -Lactams 120. Die Ringöffnung von 120 erfolgte bereits bei -40°C zum ungesättigten Amid 121, dessen Struktur durch spektrale Daten gestützt wird. Wie 118 konnte auch 121 nicht kristallin erhalten werden.

IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3308, $\nu_{\text{C=O}}$ 1745 cm^{-1}

PMR: $\tau=9.5\text{--}8.9$ (m, 10H), C=CH $\tau=4.55$ (s, 1H),

NH $\tau=-0.4$ (s, 1H)



8. Umsetzung von 4-Methylen-spiro[2.4]heptan 122 mit CSI

Spektroskopische Beobachtung der Reaktion von 122 mit CSI bei -60°C zeigte die Bildung des β -Lactams 123 (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1816 cm^{-1} ; PMR: $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=6.55$ (s, 2H). Bei der Durchführung der Reaktion in Äther bei -60°C

schieden sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur farblose Kristalle ab, die im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 16) keine Signale für Cyclopropanprotonen zeigten und im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1760 cm^{-1} aufwiesen. Die Elementaranalyse ergab die Werte eines 1:1 Addukts, dem die Struktur 124 zugeordnet wurde.

IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1760 , ν_{SO_2} 1405 , 1180 cm^{-1}

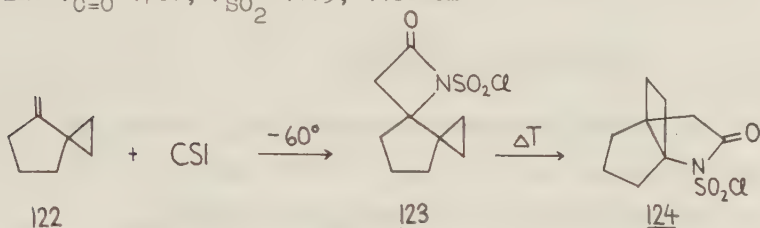
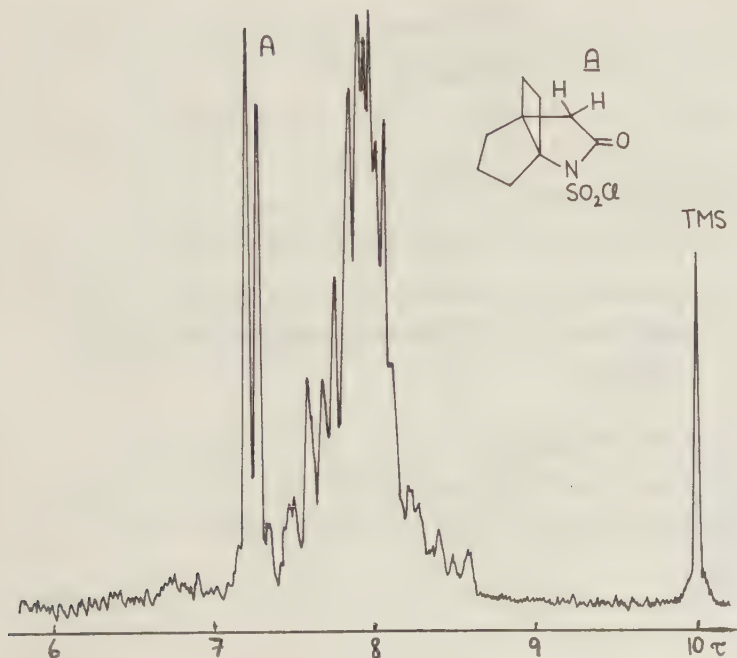
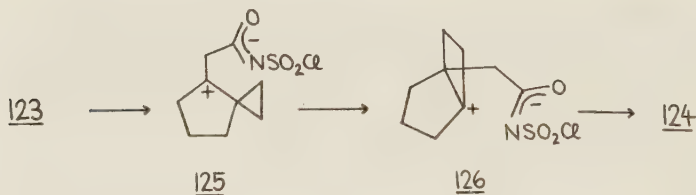


Abbildung 16

PMR-Spektrum von 124

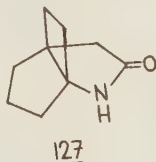


Die Umlagerung 123 $\rightarrow$ 124 dürfte über die beiden Zwit-
terionen 125 und 126 ablaufen:



8.1 Redoxhydrolyse von 124

Zur Absicherung der Struktur wurde das β -Lactam 124 durch Hydrolyse mit Natriumsulfit/Kaliumhydroxid in das unsubstituierte β -Lactam 127 übergeführt.



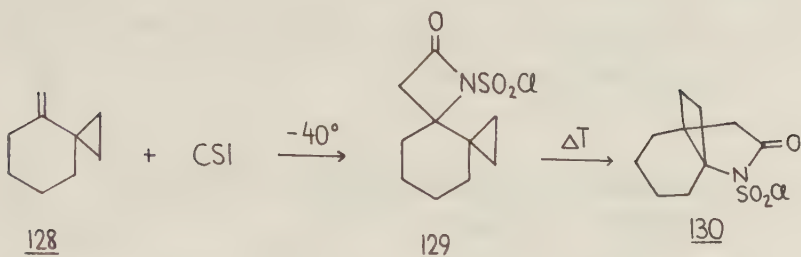
IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3185, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, 1685 cm^{-1}

PMR: $\tau=8.5-7.65$ (m, 10H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.59$ (d, 2H)

9. Umsetzung von 4-Methylen-spiro[2.5]octan 128 mit CSI

Die Reaktion von 128 mit CSI bei -40°C ergab als Primärprodukt das β -Lactam 129 (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1816 cm^{-1} ; PMR: $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=6.5$ (s, 2H), das sich bei 0°C rasch

in das β -Lactam 130 umlagerte.

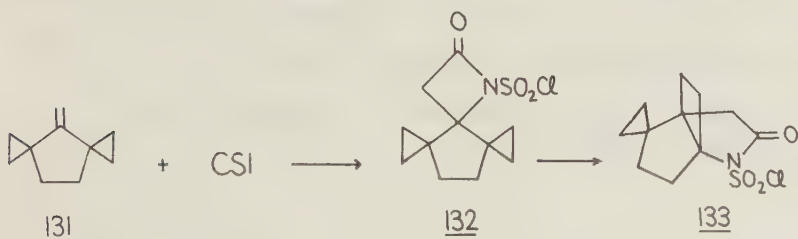


IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1765, ν_{SO_2} 1410, 1180 cm^{-1}

PMR: $\tau=8.9-7.5$ (m, 12H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=7.49$ (s, 2H)

10. Umsetzung von 4-Methylen-dispiro[2.1.2.2]-nonan 131 mit CSi

Spektroskopische Beobachtungen der Reaktion von 131 mit CSi bei -60°C zeigten die Bildung des β -Lactams 132 als Primärprodukt an (IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1814 cm^{-1} ; PMR: Cyclopropyl $\tau=9.2$ (m, 8H), $\tau=8.2$ (s, 4H), $\text{CH}_2\text{-C=O}$ $\tau=6.4$ (s, 2H). Die Umlagerung zum β -Lactam 133 begann bei -40°C . 133 konnte nicht in Substanz isoliert werden, da nur eine geringe Menge Ausgangs-olefin 131 zur Verfügung stand.



IR: $\nu_{C=O}$ 1750, ν_{SO_2} 1410, 1190 cm^{-1}

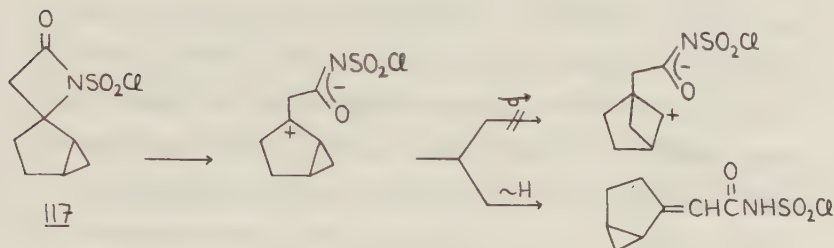
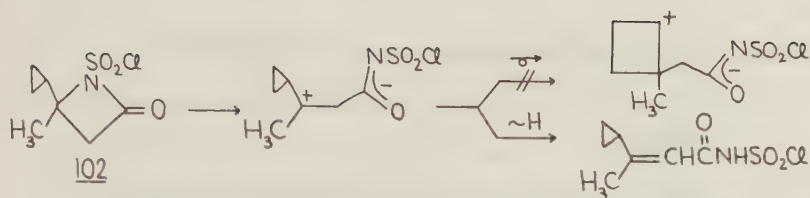
PMR: Cyclopropyl $\tau=9.4$ (s, 4H), $\tau=8.5-7.4$ (m, 8H)

$\underline{CH_2}-C=O$ $\tau=7.25$ (d, 2H)

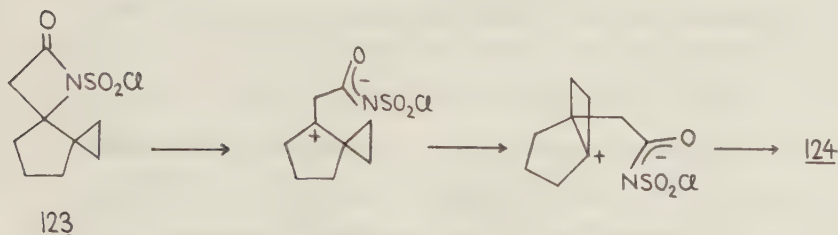
11. Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Umlagerung
bei 123, 129 und 132

Während die Ringöffnung der β -Lactame 97, 102, 107, 117 und 120 zu Substitutionsprodukten der Ausgangsverbindungen führt, erhält man bei der Ringöffnung der β -Lactame 123, 129 und 132 unter Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Umlagerung die β -Lactame 124, 130 und 133.

Betrachtet man die dipolaren Zwischenstufen der verschiedenen Reaktionen, so erkennt man, daß in allen Fällen das kationische Zentrum eine für die Umlagerung günstige Konformation besitzt. Der Übergang vom Cyclopropylcarbinylkation zum Cyclobutylkation ist aber bei den Reaktionen, die zu Substitutionsprodukten führen, mit dem energetisch ungünstigem Übergang eines tertiären, durch Pseudokonjugation mit dem Cyclopropylrest stabilisierten Kations, in ein sekundäres Kation verbunden. Deshalb erfolgt hier keine Umlagerung, sondern Protonenwanderung zum Substitutionsprodukt.



Bei den zu γ -Lactamen fñhrenden Reaktionen besitzen beide an der Umlagerung beteiligten dipolaren Zwischenstufen die Struktur tertiärer Kationen. Der Übergang des Cyclopropylcarbinylkations in das Cyclobutylkation ist dadurch energetisch günstiger geworden.



III. Kinetische Messungen

1. Methodik

Die intensiven und charakteristischen IR-Absorptionen der N-Chlorsulfonyl- β -lactame, sowie der daraus hervorgehenden Umlagerungsprodukte legten es nahe, die kinetischen Untersuchungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie durchzuführen. Thermostatisierbare IR-Küvetten schufen die technischen Voraussetzungen für die Messungen ⁺⁾ . Als Lösungsmittel wurde Methylenchlorid verwendet, da es im Meßbereich kaum Eigenabsorption besitzt und gutes Lösungsvermögen für die Umlagerungsprodukte aufwies. Für die Umlagerungsreaktionen wurde die Intensitätsabnahme der β -Lactam-Banden gemessen, sowie je einmal pro eingesetzter Verbindung die Intensitätszunahme der Bande des entstehenden Produkts. Die beiden so erhaltenen k_1 -Werte zeigten gute Übereinstimmung (Differenz 1-4%).

⁺⁾ Im Temperaturbereich von 10°C bis 40°C wurde eine von Herrn H. Huber entworfene und von Herrn H. Gressirer hergestellte Küvette verwendet; im Bereich von -40°C bis 0°C wurde eine thermostatisierbare Küvette der Firma Spectroscopic Accessory Company (Mod. 20,000) benützt.

2. Allgemeines

Die Geschwindigkeitserhöhung bei Solvolysereaktionen durch α -ständige Cyclopropylgruppen, sowie das Auftreten von Umlagerungen führten zu einer Vielzahl von Vorschlägen für die Struktur des intermediär auftretenden Cyclopropylcarbinylkations. So wurden "Bicyclobutonium"-⁶⁸, "Tricyclobutonium"-⁶⁹, bisektionale oder symmetrische⁷⁰ und unsymmetrische⁷¹, sowie delokalisierte Cyclobutyl-Ionen^{72,73} zur Erklärung der Effekte vorgeschlagen.

Eine andere Deutung der beobachteten Effekte ergibt sich bei der Betrachtung der Energie des Cyclopropylcarbinylkations als Funktion des Winkels der Cyclopropylgruppe zum planaren Carbinylkation^{74,75}; dies ist nichts anderes als eine Funktion der Überlappung des leeren p-Orbitals mit den Cyclopropanring-Orbitalen.

Die bisektionale Struktur 134 wurde nach verschiedenen Methoden um 9-26 kcal/Mol⁷⁶ stabiler als die parallele Struktur 137 berechnet.



0°

(bisektional)



30°

135



60°

136



90°

(parallel)

137

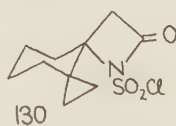
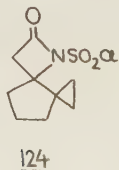
134

Die PMR-Spektren von Cyclopropylcarbinyllkationen in starken Säuren^{77,78} stehen in Übereinstimmung damit, daß 134 die größte Stabilität besitzt und kernmagnetische Doppelresonanz-Untersuchungen⁷⁹ haben für das Dimethyl-cyclopropylcarbinyllkation eine Energiebarriere für den Übergang von der bisektionalen in die parallele Form von 13,7 kcal/Mol ergeben. Die Ergebnisse von P.v.R. Schleyer⁸⁰ und J.C. Martin^{81a}, haben gezeigt, daß die Konformation 137 zu einer starken Destabilisierung des Kations führt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen nimmt die Cyclopropylgruppe auf Grund ihrer Fixierung durch das bicyclische System in 117 und 120, sowie durch gegenseitige sterische Hinderung in 102 und 107 eine Konformation zwischen der bisektionalen und der parallelen Form, wie z.B. 135 und 136 ein.

3. Ergebnisse und Diskussion

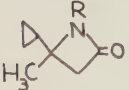
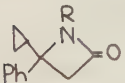
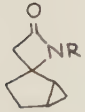
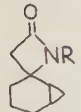
In Tabelle 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung der β -Lactame zusammengestellt.

Die Ringöffnung der β -Lactame 124 und 130 konnte nicht gemessen werden, da die Differenz der Wellenlängen der C=O Absorptionen von β -Lactam und Umlagerungsprodukt zu gering war.



Es zeigte sich jedoch qualitativ, daß 124, bei dem die Cyclopropylgruppe bisektionale Geometrie besitzt, wesentlich schneller umlagert als 130, bei dem die Cyclopropylgruppe einen Winkel von etwa $15-20^\circ$ zum entstehenden kationischen Zentrum einnimmt.

Tabelle 5 Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung der β -Lactame 102, 107, 117 und 120

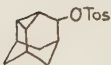
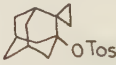
Verbindung	$10^4 \cdot k_1$ (sec $^{-1}$) bei 24.4°C, in CH ₂ Cl ₂	k_1 (rel.)
 <u>102</u>	8.29	1
 <u>107</u>	3.93	0.47
 <u>117</u>	26.96	5.3
 <u>120</u>	6138 ^{+))}	740

^{+))} Extrapoliert von Daten die bei tieferer Temperatur erhalten wurden.

R = SO₂Cl

Bei 117 und 120 sollten die gebildeten α -Cyclopropylcarbeniumionen nahezu dieselbe Geometrie wie die Ausgangsprodukte besitzen (Modellbetrachtungen). Für 117 ergibt sich dann ein Winkel α zwischen Cyclopropylgruppe und Carbokation von 30° , für 120 ein solcher von 10° . Tabelle 6 zeigt die Beziehung zwischen Winkel α und den Geschwindigkeitskonstanten der β -Lactamringöffnungen und Solvolysereaktionen.

Tabelle 6 Geschwindigkeitskonstanten von β -Lactamringöffnungen und Solvolysereaktionen als Funktion des Winkels α von Cyclopropylgruppe zum benachbarten Carbokation

0°	10°	30°	60°	90°	α
 $1.47 \cdot 10^0$ (a)	 $2.07 \cdot 10^{-1}$ (b)	 $1.4 \cdot 10^{-3}$ (b)	 $3.25 \cdot 10^{-4}$ (c)	 $4.2 \cdot 10^{-6}$ (d)	k_1 (sec ⁻¹)
		 $1.4 \cdot 10^{-3}$ (c)			

(a) Lit. 73, (b) Eigene Werte; der Wert von 117 wurde dem Wert von A gleichgesetzt, (c) Lit. 74, (d) Lit. 81

R = SO₂Cl

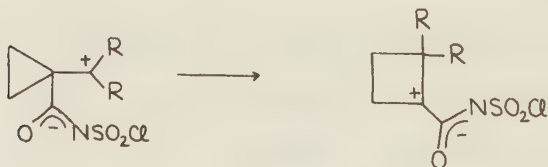
Setzt man die Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung von 102 und 107 in Beziehung zu den Konstanten aus Tab. 6, so erhält man für 102 $k_1 = 2.8 \cdot 10^{-4}$ und für 107 $k_1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ (sec^{-1}). In 102 verhindert die Methylgruppe die bisektionale Anordnung der Cyclopropylgruppe und man erhält einen k_1 -Wert der einer 60° Anordnung der Cyclopropylgruppe zum Carbokation im starren System entspricht. In 107 sollte man durch den Phenylsubstituenten eine Beschleunigung der Ringöffnung erwarten, da im kationischen Zentrum gleichzeitig ein Benzylkation und ein α -Cyclopropylcarbinyllkation vorliegt. Der k_1 -Wert deutet jedoch darauf hin, daß sich Phenylsubstituent und Cyclopropylgruppe gegenseitig stören und nicht mehr in der Lage sind, sich planar bzw. bisektional zum entstehenden Carbokation anzuordnen.

IV. Reaktionen von Chlorsulfonylisocyanat mit Methylencyclopropanen

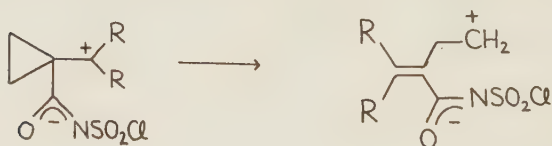
1. Allgemeines

Bei 4.4-disubstituierten Methylencyclopropanen sollte die Addition von CSI so erfolgen, daß als dipolare Zwischenstufe ein Cyclopropylcarbinylkation-Amidanion-"Ionenpaar" resultiert, das bei geeigneten Bedingungen weiterreagiert:

a) Unter Umlagerung zum Cyclobutylsystem



b) Unter Ringöffnung der Cyclopropylgruppe

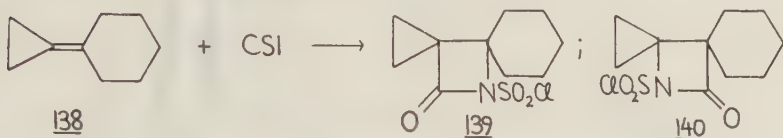


c) Unter Wanderung eines Protons



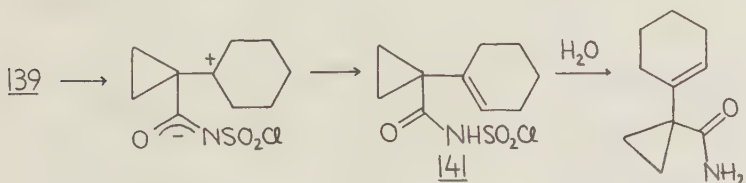
2. Umsetzung von Cyclopropylcyclohexyliden 138 mit CSI

138 reagiert mit CSI in Äther unter Bildung eines β -Lactams (IR: $\nu_{C=O}$ 1812 cm^{-1}). Die Entscheidung,



ob 139 oder 140 vorlag, war auf Grund von spektroskopischen Daten nicht möglich.

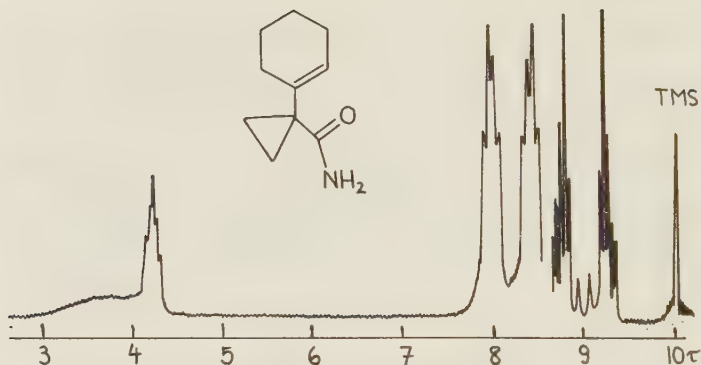
Bei längerer Aufbewahrung oder Erhitzen in Methylencchlorid unter Rückfluß wandelte sich das β -Lactam unter Bildung eines Produktes um, das sich mit Wasser zu einem Carbonsäureamidderivat verseifen ließ, dem nach Elementaranalyse, IR- und PMR-Spektrum (vgl. Abb. 17) Struktur 142 zuzuordnen war. Primärprodukt der Umlagerung war demnach 141. Da die Cyclopropylgruppe erhalten geblieben war, muß dem Cycloaddukt die Struktur 139 zukommen.



IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3260, 3125, $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1}

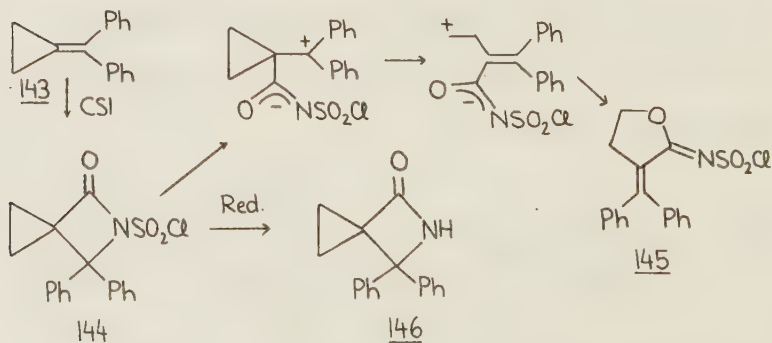
142

Abbildung 17 PMR-Spektrum von 142



3. Umsetzung von 4.4-Diphenyl-methylen-cyclo-
propan 143 mit CSI

Die von Dunkelblum⁸² untersuchte Reaktion von 143 mit CSI verläuft unter Ringöffnung der Cyclopropylgruppe (eine Protonenwanderung wie bei 139 ist hier nicht möglich) zum Iminolacton 145.



Barton⁸³ konnte durch spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 143 mit CSI und Reduktion zu 146 die primäre Bildung des β -Lactams 144 nachweisen.

4. Umsetzung von 4.4-Dicyclopropyl-methylen
cyclopropan 147 mit CSI

4.1 Synthese von 147

Die in der Literatur⁸⁴ beschriebene vielstufige und mit geringen Ausbeuten verlaufende Synthese von 147 wurde durch eine einfache Wittigreaktion von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid an Dicyclopropylketon ersetzt. Abbildung 18 zeigt das PMR-Spektrum von 147.

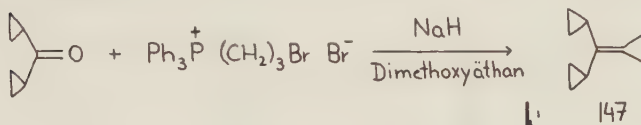
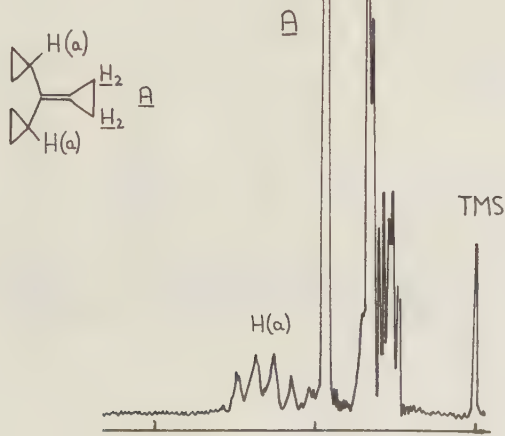


Abbildung 18 PMR-Spektrum von 147



4.2 Umsetzung von 147 mit CSI

Die Reaktion von 147 mit CSI wurde IR- und PMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich bei -40°C die primäre Bildung des β -Lactams 148.

IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1820 cm^{-1}

PMR: vgl. Abb. 19

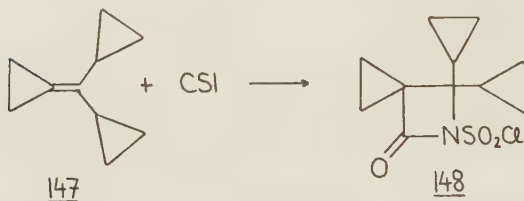
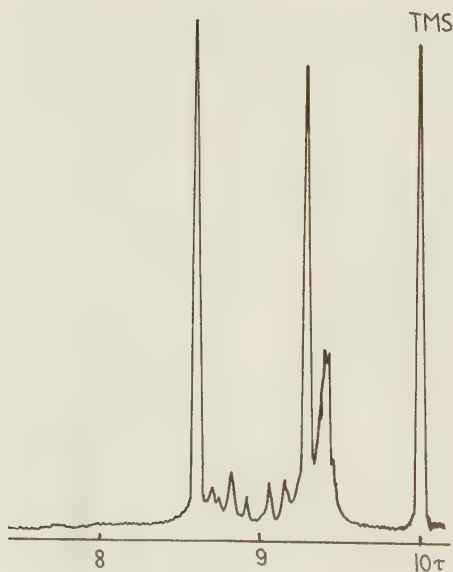
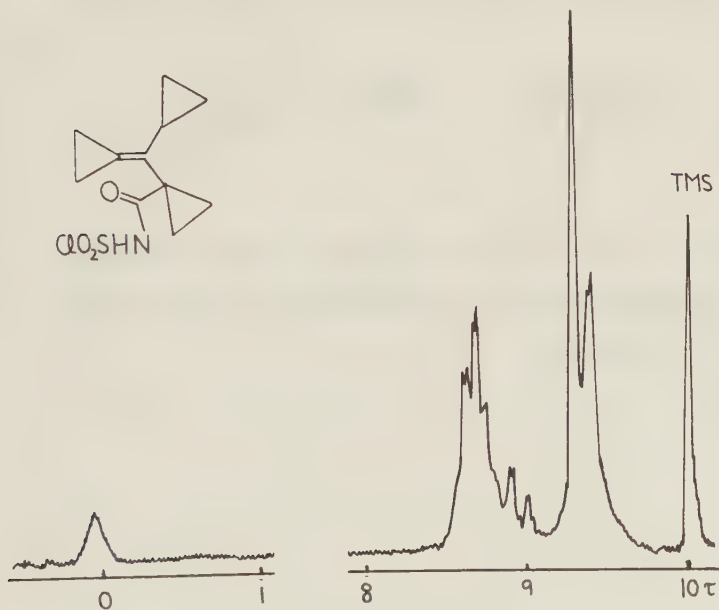


Abbildung 19 PMR-Spektrum von 148 bei -40°C

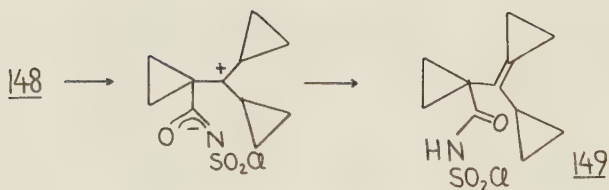


Bei Erhöhung der Temperatur verschwand im IR-Spektrum die Bande bei 1820 cm^{-1} und an ihre Stelle trat eine Bande bei 1740 cm^{-1} . Außerdem erschien eine Bande bei 3390 cm^{-1} (N-H). Im PMR-Spektrum (vgl. Abb. 20) zeigte sich ein Signal bei $\tau = -0.05$.

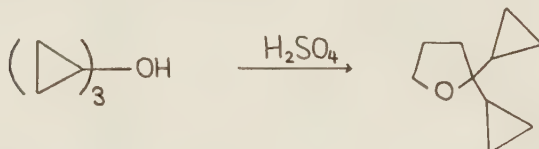
Abbildung 20 PMR-Spektrum von 149 bei 25°C



Dem Produkt, von dem auf Grund seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden konnte, wurde Struktur 149 zugeordnet.



Im Gegensatz zur Dehydratisierung von Tricyclop-propylcarbinol⁸⁵, bei der die Bildung des 4.4-Dicyclo-propyl-methylenecyclopropans durch Ringöffnung um-



gangen wird, scheint bei 148 die Protonenwanderung energetisch günstiger zu sein als eine Ringöffnung oder Umlagerung.

C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

IR-Spektralphotometer Modell 125, (Hersteller Perkin-Elmer, Überlingen).

Die im Text angegebenen IR-Daten beziehen sich (wenn nicht anders vermerkt) auf Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff.

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian).

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die angeführten PMR-Daten auf Deuteriochloroform-Lösungen mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard.

Auch bei allen anderen Lösungsmitteln wurde TMS als innerer Standard verwendet. Folgende Abkürzungen wurden benützt: s Singulett; d Dublett; t Triplett; m Multiplett; dd doppeltes Dublett. Die Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben.

Massenspektrometer MS 902 der Firma AEI.

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften⁸⁶.

Bei allen Umsetzungen mit Chlorsulfonylisocyanat wurden grundsätzlich absolute Lösungsmittel verwendet.

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

1. Versuchsbeschreibung

1) 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo [2.2.1] heptan)-
azetidinon-(2) (20)

1.1 g (10 mMol) 19 in 10 ml Äther wurden unter Rühren bei -40°C zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 10 ml Äther zugetropft. Nach etwa 30 Min. fiel ein farbloses Produkt aus, das abfiltriert und mit kaltem Äther (-40°C) gewaschen wurde. Man erhielt 2.4 g (95%) farblose Prismen mit Schmp. $54-55^{\circ}\text{C}$. (Umkrist. aus Äther)

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$	Ber.	C	43.29	H	4.84	N	5.61
(249.7)	Gef.	C	43.55	H	4.89	N	5.63

2) 4-Spiro-2'-(bicyclo [2.2.1] heptan)-azetidinon-(2) (21)

a) Durch Redoxhydrolyse von 20

2.5 g (10 mMol) 20, gelöst in 20 ml Äther, wurden unter Rühren zu einem Gemisch von 2.5 g Natriumsulfit in 10 ml Wasser und 10 ml Äther zugetropft. Gleichzeitig wurde der pH-Wert durch Zutropfen einer 10 proz. Kalilauge zwischen 5 und 6 gehalten. Nach beendeter Zugabe von 20 wurde auf pH 7 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers im Vakuum wurde das erhaltene Rohprodukt

aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1.0 g (67%).

Farblose Nadeln vom Schmp. 105.5-106.5°C.

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C	71.44	H	8.68	N	9.26
(151.2)	Gef.	C	71.45	H	8.54	N	9.30

b) Durch Hydrierung von 53

0.7 g (5 mMol) 53 in 10 ml Methanol wurden mit Platin-Aktivkohle-Katalysator bei Normaldruck hydriert.

Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 0.5 g (71%). Farblose Nadeln mit Schmp. 105-106°C (aus Wasser umkrist.).

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C	71.44	H	8.68	N	9.26
(151.2)	Gef.	C	71.31	H	8.63	N	9.05

3) 4-Chlorsulfonyl-4-azatricyclo [5.2.1.0^{1,5}]dekan-3-on (24)

2.5 g 20 (10 mMol) wurden nach 2-monatiger Aufbewahrung im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxid aus absolutem Äther umkristallisiert und ergaben 2.0 g (80%) farblose Nadeln mit Schmp. 78-79°C.

$C_9H_{12}ClNO_3S$	Ber.	C	43.29	H	4.84	N	5.61
(249.7)	Gef.	C	43.09	H	4.87	N	5.38

- 4) N-Chlorsulfonyl-3-imino-4-oxatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]-dekan (25) und 4-Chlorsulfonyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekan-3-on (24)

5.0 g 20 wurden 2 Tage in absolutem Nitromethan unter Stickstoff gerührt. Nachdem die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther versetzt worden war, fiel der größte Anteil von 24 aus. Die abgetrennte Lösung wurde auf -40°C abgekühlt, wobei sich weiteres 24 abschied. Schließlich wurden die Lösungsmittel im Vakuum bei 10°C abdestilliert und der Rückstand zweimal aus n-Pentan umkristallisiert. Farblose Prismen 25, die wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit keine voll befriedigende Elementaranalyse ergaben. Ausbeute 800 mg (16%). Schmp. 91-93°C.

$C_9H_{12}ClNO_3S$	Ber.	C	43.29	H	4.84	N	5.61
(249.7)	Gef.	C	43.76	H	4.89	N	6.05

- 5) 4-Azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekanon-(3) (26)

a) Durch Redoxhydrolyse von 24

Durchführung wie bei Versuch 2a. Aus 2.5 g (10 mMol) 24 wurden nach Umkristallisation aus Wasser 900 mg (60%) farblose Prismen mit Schmp. 80-81°C erhalten.

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C	71.44	H	8.68	N	9.26
(151.2)	Gef.	C	71.58	H	8.63	N	9.02

b) Durch Hydrierung von 59

0.7 g (5mMol) 59 in 10 ml Methanol wurden mit Platin-Aktivkohle-Katalysator bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Ausbeute 0.6 g (84%), farblose Prismen mit Schmp. 80-81°C (umkrist. aus Wasser).

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C	71.44	H	8.68	N	9.26
(151.2)	Gef.	C	71.50	H	8.66	N	9.76

6) 4-Chlorsulfonyl-syn- und anti-10-methyl-4-azatri-cyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekanon-(3) (34a,35a)

2.4 g (20 mMol) 30 in 10 ml Äther wurden bei -40°C zu 2.8 g CSI in 10 ml Äther getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hatte, wurde noch 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mehrere Tage bei -40°C aufbewahrt. Das halbkristalline Produkt wurde durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.9 g (37%), derbe Prismen vom Schmp. 99-101°C.

$C_{10}H_{14}ClNO_3S$	Ber.	C	45.54	H	5.35	N	5.31
(263.7)	Gef.	C	45.79	H	5.57	N	5.15

7) Syn- und anti-10-methyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]-
dekanon-(3) (38)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Als Katalysator wurde eine Spur Jod zugefügt. Aus 2.6 g (10 mMol) 34a, 35a wurden nach Umkristallisation aus Wasser 1.1 g (61%) farblose Nadeln mit Schmp. 133-135°C erhalten.

$C_{10}H_{15}NO$	Ber.	C	72.69	H	9.15	N	8.48
(165.2)	Gef.	C	72.64	H	9.04	N	8.50

8) 4-Chlorsulfonyl-5.6.6-trimethyl-4-azatricyclo-
[5.2.1.0^{1,5}]dekanon-(3) (44)

Zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 10 ml Äther wurde bei -60°C eine Lösung von 1.5 g (10 mMol) 40 in 10 ml Äther zugetropft. Nach kurzer Zeit fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 2.3 g (79%) analysenreines Produkt mit Schmp. 130.0-130.5°C.

$C_{12}H_{18}ClNO_3S$	Ber.	C	49.39	H	6.21	N	4.80
(291.8)	Gef.	C	49.48	H	6.19	N	4.92

9) 5.6.6-Trimethyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]-
dekanon-(3) (45)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Jedoch wurde das Re-

aktionsgemisch nach der Neutralisation noch 2 Tage gerührt. Aus 1.5 g (5 mMol) 44 wurden nach Umkristallisation aus Wasser 0.5 g (56%) farblose Prismen mit Schmp. 212-214°C erhalten.

$C_{12}H_{19}NO$	Ber.	C	74.57	H	9.91	N	7.25
(193.3)	Gef.	C	74.59	H	9.93	N	7.41

10) 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-bicyclo[2.2.1]heptan (46)

Eine Suspension von 44 g (0.11 Mol) Triphenylphosphoniummethyljodid und 2.5 g Natriumhydrid in 250 ml Dimethoxyäthan wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zutropfen einer Lösung von 15.2 g (0.1 Mol) Fenchon wurde 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, ausgefallenes Produkt abfiltriert und die übrig bleibende Lösung fraktioniert destilliert. Das so erhaltene 46 wurde noch einmal über Natrium destilliert und so von Spuren des eingesetzten Ketons befreit. Ausbeute 9.8 g (65%). Sdp.₁₂₅ 107-108°C. Lit.(87): Ausbeute 25%. Sdp.₇₃₇ 170-172°C.

11) 4-Chlorsulfonyl-5.10.10-trimethyl-4-azatricyclo-[5.2.1.0^{1,5}]dekanon-(3) (47)

Durchführung wie bei Versuch 8. Aus 1.4 g CSI und 1.5 g (10 mMol) 46 wurden 1.5 g (52%) farblose, leicht flüch-

tige Kristalle mit Schmp. 86-88°C erhalten.

$C_{12}H_{18}ClNO_3S$	Ber.	C	49.39	H	6.21	N	4.80
(291.8)	Gef.	C	49.53	H	6.37	N	4.81

12) 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-5'-(bicyclo[2.2.1]hepten-(2')-azetidinon-(2)) (52)

1.0 g (10 mMol) 49 gelöst in 10 ml Äther, wurden bei -40°C unter Rühren zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 10 ml Äther zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hatte, wurde noch eine Stunde gerührt und nach Abkühlen auf 5°C mit 10 ml Wasser versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die ätherische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei Normaldruck destilliert. Das zurückbleibende Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und zersetzte sich bei der Destillation im Hochvakuum. Das Dünnschichtchromatogramm (Essigester/Benzol 1:1) zeigte Einheitlichkeit des Produkts.

$C_9H_{10}ClNO_3S$	MG 248	(massenspektroskopisch)
(247.7)		

13) 4-Spiro-5'-(bicyclo[2.2.1]hept-2-en)-azetidinon-(2) (53)

Analog Literaturvorschrift¹ erhielt man aus 4.9 g

(20 mMol) 52 nach Destillation im Huisgen-Kölbchen bei 10^{-3} Torr und 150°C Badtemperatur 0.6 g (20%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen erstarrte.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	Ber.	C	72.46	H	7.43	N	9.38
(149.2)	Gef.	C	72.85	H	7.78	N	9.37

14) 4-Chlorsulfonyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dec-8-enon-(3) und N-Chlorsulfonyl-3-imino-4-oxatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dec-8-en (58a,b)

Eine Lösung von 52 in Methylenchlorid wurde 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein weder kristallisierbares noch destillierbares Öl zurück, dessen Dünnschichtchromatogramm (Benzol) zwei Verbindungen mit sehr ähnlichen R_f -Werten erkennen ließ. Säulenchromatographische Auftrennung, sowie der Versuch einer Auftrennung mit Hilfe präparativer Schichtchromatographie blieben auch bei Variation des Laufmittels erfolglos. Die Struktur wurde auf Grund spektroskopischer Daten und Folgeprodukte zugeordnet.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNO}_3\text{S}$	MG 248	(massenspektroskopisch)
(247.7)		

15) 4-Azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dec-8-en-3-on (59)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Aus 5.0 g (20 mMol) 58a,b wurden nach Umkristallisation aus Methanol 0.8 g farblose Nadeln mit Schmp. 111-112°C erhalten.

$C_9H_{11}NO$	Ber.	C	72.46	H	7.43	N	9.38
(149.2)	Gef.	C	72.24	H	7.11	N	9.04

16) 3-Chlorsulfonyl-endo-2-methyl-3-azatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonanon-(4) (68)

Durchführung wie bei Versuch 12. Es wurden 2.2 g (20 mMol) 67 und 2.8 g CSI eingesetzt. Das entstandene Öl erwies sich dünnschichtchromatographisch (Benzol) als einheitlich, konnte aber weder zur Kristallisation gebracht, noch destilliert werden.

$C_9H_{12}ClNO_3S$	MG 250	(massenspektroskopisch)				
(249.7)						

17) 3-Chlorsulfonyl-endo-2-phenyl-3-azatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonanon-(4) (73)

Durchführung wie bei Versuch 1. Aus 1.7 g (10 mMol) 72 und 1.4 g CSI wurden nach Umkristallisation aus Äther 2.6 g (84%) farblose Prismen mit Schmp. 98-99°C erhalten.

$C_{14}H_{14}ClNO_3S$	Ber.	C	53.93	H	4.52	N	4.49
(311.7)	Gef.	C	54.13	H	4.47	N	4.13

18) 3-Chlorsulfonyl-2.8.8-trimethyl-3-azatricyclo-
[5.1.1.0^{2,5}]nonanon-(4) (78)

Eine Lösung von 2.7 g (20 mMol) 76 in 10 ml Äther wurde bei -60°C zu 2.8 g CSI in 20 ml Äther unter Rühren zugeotropft. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hatte, wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel zur Hälfte abdestilliert. Aus der verbliebenen Lösung kristallisierten beim Abkühlen auf -40°C farblose Prismen mit Schmp. 62-63°C aus. Ausbeute 4.8 g (87%).

$C_{11}H_{16}ClNO_3S$	Ber.	C	47.60	H	5.76	N	5.04
(277.8)	Gef.	C	47.70	H	5.82	N	4.94

19) 4-Chlorsulfonyl-7.8.8-trimethyl-4-azatricyclo-
[4.2.1.0^{3,7}]nonanon-(5) (80)

5.5 g (20 mMol) 78 wurden in 50 ml absolutem Äther gelöst und 3 Tage gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 4.0 g (73%). Derbe Nadeln mit Schmp. 77-78°C.

$C_{11}H_{16}ClNO_3S$	Ber.	C	47.60	H	5.76	N	5.04
(277.8)	Gef.	C	47.79	H	5.88	N	4.95

20) 2.8.8-Trimethyl-3-azatricyclo[5.1.1.0^{2,5}]nonan-4-on (81)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Aus 2.8 g (10 mMol) 78 wurden 1.4 g (78%) Rohprodukt erhalten, das zur Elementaranalyse aus Methanol/Wasser 1:1 umkristallisiert wurde. Farblose Blättchen mit Schmp. 148.5-149.5°C.

C ₁₁ H ₁₇ NO (179.3)	Ber.	C	73.70	H	9.55	N	7.81
	Gef.	C	73.54	H	9.50	N	7.64

21) 7.8.8-Trimethyl-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan-5-on (82)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Aus 2.8 g (10 mMol) 80 wurden nach Umkristallisation aus Wasser 1.2 g (67%) farblose Nadeln vom Schmp. 212-213°C erhalten.

C ₁₁ H ₁₇ NO (179.3)	Ber.	C	73.70	H	9.55	N	7.81
	Gef.	C	73.62	H	9.55	N	7.74

22) 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(6'.6'-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan)-azetidinon-(2) (84)

Zur Lösung von 1.4 g CSI in 10 ml Äther wurde eine Lösung von 1.4 g (10 mMol) 83 bei -70°C unter Rühren zuge tropft. Die sich bei -55°C abscheidenden, farblosen Kristalle zersetzen sich bei Raumtemperatur zu einem

braunen Öl. Aus dem Öl konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

23) 4-Isopropenyl-cyclohexenylacetamid (85)

Zur Lösung von 2.8 g CSI in 20 ml Äther wurden bei -60°C 2.8 g (20 mMol) 83 in 10 ml Äther zugetropft. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 50 ml Wasser eingerührt. Durch starkes Rühren und Durchleiten von Stickstoff wurde der Äther verjagt und nach längerem Stehen schieden sich 1.9 g (53%) farblose Nadeln ab, die aus Methanol/Wasser 1:1 umkristallisiert wurden. Schmp. $148.5\text{--}149.5^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$	Ber.	C	73.70	H	9.55	N	7.81
(179.3)	Gef.	C	73.86	H	9.56	N	7.89

24) 4-Isopropyl-cyclohexylacetamid (87)

Durchführung wie bei Versuch 2b. Aus 1.8 g (10 mMol) 85 wurden nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 1:1 1.3 g (71%) farblose Prismen mit Schmp. $181\text{--}182^{\circ}\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$	Ber.	C	72.08	H	11.55	N	7.64
(183.3)	Gef.	C	71.98	H	11.30	N	7.85

25) 1-Chlorsulfonyl-4.4-dicyclopropyl-2-azetidinon (97)

Durchführung wie bei Versuch 22. Aus 1.1 g (10 mMol) 96 und 1.4 g CSI wurden 2.2 g (92%) farblose Kristalle erhalten, die sich beim Absaugen auf dem Filterpapier zersetzten.

26) N-Chlorsulfonyl- β . β -dicyclopropyl-acrylamid (99)

1.08 g (10 mMol) 96 in 10 ml Äther wurde bei -60°C zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 20 ml Äther zugetropft. Nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hatte, kristallisierten nach Anreiben derbe Nadeln aus, die vorsichtig aus absolutem Äther umkristallisiert wurden. Ausbeute 1.4 g (56%). Schmp. $94-96^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$	Ber.	C	43.29	H	4.84	N	5.61
(249.7)	Gef.	C	43.25	H	4.74	N	5.82

27) 5-Chlor-2-cyclopropyl-2-penten-1-carbonsäureamid (100)

2.5 g (10 mMol) 99 wurden in 50 ml Äther gelöst und in eine Lösung von 3.0 g Natriumcarbonat in 15 ml Wasser eingerührt. Nach beendeter Zugabe wurde mit 2n-Kalilauge auf pH 7 eingestellt und 2 Tage gerührt. In dieser Zeit verdampfte der Äther und aus der wässrigen Lösung kristallisierten 0.4 g (22%) analysenreine, farblose Spieße vom Schmp. $75-76^{\circ}\text{C}$ aus.

$C_9H_{14}ClNO$	Ber.	C	57.60	H	7.51	N	7.46
(187.7)	Gef.	C	57.66	H	7.32	N	7.02

28) 1-Chlorsulfonyl-4-methyl-4-cyclopropyl-2-azetidinon
(102)

Durchführung wie bei Versuch 22. Die beim Zutropfen einer Lösung von 0.8 g (10 mMol) 101 zu 1.4 g CSI in 20 ml Äther bei $-40^{\circ}C$ ausfallenden farblosen Kristalle zersetzten sich kurz nach dem Absaugen.

29) N-Chlorsulfonyl- β -methyl- β -cyclopropyl-acrylamid
(103)

Durchführung wie bei Versuch 26. Eingesetzt wurden 0.8 g (10 mMol) 101 und 1.4 g CSI in je 10 ml Äther. Da durch Anreiben keine Kristallisation erzeugt werden konnte, wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, das laut Dünnschichtchromatogramm (Benzol) einheitlich war, kristallisierte auch nach längerem Stehen bei $-40^{\circ}C$ nicht. Bei der Destillation im Hochvakuum erfolgte Zersetzung.

$C_7H_{10}ClNO_3S$ MG 226 (massenspektroskopisch)

30) 5-Chlor-2-methyl-2-penten-1-carbonsäureamid (104)

Durchführung wie bei Versuch 27. Aus 4.5 g (20 mmol) 103 wurden 0.8 g (25%) farblose Nadeln mit Schmp. 113-114°C erhalten.

$C_7H_{11}ClNO$	Ber.	C	52.02	H	7.48	N	8.66
(161.6)	Gef.	C	52.01	H	7.43	N	8.57

31) 1-Chlorsulfonyl-4-phenyl-4-cyclopropyl-2-azetidinon (107)

Durchführung wie bei Versuch 22. Aus 1.4 g (10 mmol) 106 und 1.4 g CSI wurden bei -20°C 2.2 g (79%) farblose Kristalle erhalten, die sich kurz nach dem Absaugen zersetzten.

32) N-Chlorsulfonyl-2-phenyl-2-cyclopropyl-acrylamid (108)

Eine Lösung von 1.4 g (10 mmol) 106 in 10 ml Methylenchlorid wurde bei -20°C zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur schieden sich 1.6 g (56%) analysenreine, farblose Blättchen ab mit Schmp. 109-110°C.

$C_{12}H_{12}ClNO_3S$	Ber.	C	50.44	H	4.23	N	4.90
(285.7)	Gef.	C	50.83	H	4.57	N	5.18

33) 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo[3.1.0]hexan)-
azetidinon-(2) (117)

Durchführung wie bei Versuch 22. Aus 1.0 g (10 mMol) 116 und 1.4 g CSI wurden bei -20°C 1.9 g (80%) farblose Kristalle erhalten, die sich nach dem Absaugen zersetzten.

34) N-Chlorsulfonyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-yliden-
acetamid (118)

Durchführung wie bei Versuch 29. Eingesetzt wurden 1.0 g (10 mMol) 116 und 1.4 g CSI in je 10 ml Äther. Das Produkt konnte weder durch Anreiben noch durch längeres Stehen bei -40°C zur Kristallisation gebracht werden. Bei der Destillation trat Zersetzung ein.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNO}_3\text{S}$
(235.7)

MG 236 (massenspektroskopisch)

35) 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo[4.1.0]heptan)-
azetidinon-(2) (120)

Durchführung wie bei Versuch 22. Aus 1.1 g (10 mMol) 119 und 1.4 g CSI wurden bei -40°C 2.0 g (80%) farblose Kristalle erhalten, die sich bereits während des Absaugens zersetzten.

36) N-Chlorsulfonyl-bicyclo[4.1.0]hept-2-yliden-
acetamid (121)

Durchführung wie bei Versuch 29. Eingesetzt wurden 1.1 g (10 mMol) 119 und 1.4 g CSI in je 15 ml Äther. Das Produkt konnte nicht kristallin erhalten werden.

$C_9H_{12}ClNO_3S$ MG 250 (massenspektrometrisch)
(249.7)

37) 2-Chlorsulfonyl-2-aza[3.3.2]propellanon-(3) (124)

Beim Zutropfen einer Lösung von 1.1 g (10 mMol) 122 in 10 ml Äther zu einer Lösung von 1.4 g CSI in 5 ml Äther bei $-40^{\circ}C$ schieden sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur 1.7 g (68%) farblose Prismen mit Schmp. $101-103^{\circ}C$ ab. (Umkrist. aus Petroläther)

$C_9H_{12}ClNO_3S$	Ber.	C	43.29	H	4.84	N	5.61
(249.7)	Gef.	C	43.48	H	4.85	N	5.83

38) 2-Aza[3.3.2]propellanon-(3) (127)

Durchführung wie bei Versuch 2a. Aus 2.5 g (10 mMol) 124 wurden nach Umkristallisation aus Wasser farblose Nadeln mit Schmp. $104-106^{\circ}C$ erhalten.

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C	71.44	H	8.68	N	9.26
(151.2)	Gef.	C	71.48	H	8.66	N	9.12

39) 1-Chlorsulfonyl-1-aza-dispiro[3.0.2.4]undekanon-(2)
(129)

Durchführung wie bei Versuch 22. Aus 1.3 g (10 mMol) 128 und 1.4 g CSI wurden bei -20°C 2.0 g (77%) farblose Kristalle erhalten, die sich nach dem Absaugen zersetzten.

40) 7-Chlorsulfonyl-7-aza[4.3.2]propellanon-(8) (130)

Durchführung wie bei Versuch 37. Aus 1.2 g (10 mMol) 128 und 1.4 g CSI wurden nach Umkristallisation aus Petrol-äther 1.7 g (65%) farblose Prismen mit Schmp. $106-108^{\circ}\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_3\text{S}$	Ber.	C	45.54	H	5.35	N	5.31
(263.7)	Gef.	C	45.72	H	5.39	N	5.21

41) 1-Chlorsulfonyl-1-aza-trispiro[3.0.2.2.2.0]-
dodekanon-(2) (132)

63 mg 131 wurden im PMR-Rohr in Deuterochloroform gelöst und auf -70°C abgekühlt. Dann wurden vorsichtig 70 mg CSI zugegeben. Das PMR-Spektrum bei -60°C zeigte nur die Signale des β -Lactams 132 (s. S. 67).

42) 1-Chlorsulfonyl-dispiro[5.0.2.2]azetidinon-(2) (139)

Durchführung wie bei Versuch 1. Aus 1.3 g (10 mMol) 138

und 1.4 g CSI in je 10 ml Äther wurden nach Umkristallisation aus Äther 1.8 g (69%) farblose Prismen mit Schmp. 88.0-89.5°C erhalten.

$C_{10}H_{14}ClNO_3S$	Ber.	C	45.54	H	5.35	N	5.31
(263.7)	Gef.	C	45.75	H	5.35	N	4.98

43) 1-Cyclohexenyl-cyclopropan-carbonsäureamid (142)

Eine Lösung von 2.6 g (10 mMol) 139 in 30 ml Methylencchlorid wurde 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach Zugabe einer Lösung von 3.0 g Natriumcarbonat in 15 ml Wasser wurden weitere 24 Stunden gerührt. Nach Trennung der Phasen, kristallisierte nach längerem Stehen aus der wässrigen Phase 1.0 g (61%) farbloser Nadeln vom Schmp. 82-83°C aus.

$C_{10}H_{15}NO$	Ber.	C	72.69	H	9.15	N	8.48
(165.2)	Gef.	C	72.39	H	9.07	N	8.89

44) 4.4-Dicyclopropyl-methylencyclopropan (147)

11.0 g (0.1 Mol) Dicyclopropylketon wurden mit 46.4 g (0.1 Mol) ω -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid und 7.5 g einer 80% igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl in 250 ml Dimethoxyäthan 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel bei Nor-

malldruck abdestilliert wurde, wurde von ausgefallenem Feststoff abfiltriert, über eine kurze Kolonne fraktioniert und anschließend über Natrium destilliert.

Sdp.₄₅ 100-101°C, Ausbeute 65%

Lit.(84): keine Angaben über Sdp., Ausbeute 32%

45) 1-Chlorsulfonyl-6.6-dicyclopropyl-1-aza-spiro[3.2]-hexanon-(2) (148)

71 mg 147 wurden im PMR-Rohr in Deuterochloroform gelöst und auf -60°C abgekühlt. Dann wurden 70 mg CSI zugegeben. Das PMR-Spektrum zeigte bei -40°C nur die Signale des β -Lactams 148 (vgl. Abb. 19, S. 80).

46) 4-Cyclopropyl-4(N-Chlorsulfonyl-cyclopropan-1'-carbonsäureamid)-methylen-cyclopropan (149)

Durchführung wie bei Versuch 26. Aus 1.3 g (10 mMol) 147 und 1.4 g CSI wurden nach Anreiben 1.3 g (47%) äußerst feuchtigkeitsempfindliche Nadeln vom Schmp. 84-88°C (im abgeschmolzenen Röhrchen) isoliert. Es wurde keine befriedigende Elementaranalyse erhalten.

D. Zusammenfassung

1. IR- und PMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß bei der Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an 2-Methylen-bicyclo[2.2.1]heptan-derivate primär N-Chlorsulfonyl- β -lactame entstehen, die sich in Abhängigkeit von den Substituenten im Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst unterschiedlich schnell zu N-Chlorsulfonyl- μ -lactamen umlagern.
2. Die verschiedenen Produkte, die aus der Umlagerung von 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo[2.2.1]heptan)-azetidinon-(2) in Substanz oder in Lösung resultieren, lassen darauf schließen, daß die Umlagerung über Ionenpaare ("Dipole") verläuft.
3. PMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß bei der Umlagerung von 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo[2.2.1]heptan)-azetidinon-(2) zu 4-Chlorsulfonyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekanon-(3) ein exo-Ringschluß erfolgt.
4. Es konnte gezeigt werden, daß das Verhältnis N-Cyclisierung/O-Cyclisierung bei der Umlagerung von 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(bicyclo[2.2.1]heptan)-azetidinon-(2) zu 4-Chlorsulfonyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekan-3-on und N-Chlorsulfonyl-3-imino-4-oxatricyclo[5.2.1.0^{1,5}]dekan von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist.

5. Bei der Umlagerung von 1-Chlorsulfonyl-4-spiro-2'-(1'.7'.7'-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan)-azetidinon-(2) konnte nachgewiesen werden, daß der Ringschluß zum γ -Lactam ausschließlich über C-1 verläuft.
6. Die Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) erfolgt an die exocyclische Doppelbindung.
7. Die ausschließliche Bildung von exo-Ringschlußprodukten bei der Umlagerung der aus Chlorsulfonylisocyanat und 2-Methylen-bicyclo[2.2.1]heptan-derivaten erhaltenen N-Chlorsulfonyl- β -lactame wurde mit Hilfe sterischer Faktoren und des "Principle of Least Motion" erklärt.
8. Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene addieren Chlorsulfonylisocyanat unter Bildung von N-Chlorsulfonyl- β -lactamen mit exo-Konfiguration.
9. Die aus Bicyclo[2.2.1]hept-2-enen und Chlorsulfonylisocyanat erhaltenen β -Lactame konnten thermisch nicht in γ -Lactame umgelagert werden.
10. Die Umsetzung von α -Pinen mit Chlorsulfonylisocyanat ergibt ein mäßig stabiles β -Lactam, das sich in ein γ -Lactam umlagert.
11. IR- und PMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß

bei der Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an β -Pinen primär ein β -Lactam entsteht, das sich in ein Limonenderivat umlagert.

12. IR- und PMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an Vinylcyclopropane primär N-Chlorsulfonyl- β -lactame ergibt, die sich zu Substitutionsprodukten oder zu N-Chlorsulfonyl- μ -lactamen umlagern.
13. Die Umsetzung von 4-Methylen-spiro[2.X]"paraffinen" mit Chlorsulfonylisocyanat stellt eine neue Synthese für Aza-propellanone dar.
14. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat mit Vinylcyclopropanen nur dann Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Umlagerung auftritt, wenn der Substitutionsgrad des Cyclopropylcarbinylkations nicht höher ist, als der des entstehenden Cyclobutylkations.
15. Die Ringöffnungsgeschwindigkeiten der aus Vinylcyclopropanen und Chlorsulfonylisocyanat primär entstehenden N-Chlorsulfonyl- β -lactame stehen in Beziehung zum Winkel, den die Cyclopropylgruppe zum Carbokation im Carbokation-Amidanion-"Ionenpaar" einnimmt.
16. Eine einfache Synthese des 4.4-Dicyclopropyl-

methylenecyclopropans wurde gefunden.

17. Die Cycloaddition von Chlorsulfonylisocyanat an Cyclopropylcyclohexyliden und 4.4-Dicyclopropylmethylenecyclopropan ergibt N-Chlorsulfonyl- β -lactame, die sich thermisch zu Substitutionsprodukten umlagern.

E. Literaturverzeichnis

- 1) R. Graf
Liebigs Ann.Chem. 661, 111 (1963)
- 2) H. Bestian, H. Biener, K. Clauß u. H. Heyn
Liebigs Ann.Chem. 718, 94 (1968)
- 3) K. Clauß
Liebigs Ann.Chem. 722, 110 (1969)
- 4) E.J. Moriconi u. W.C. Crawford
J.Org.Chemistry 33, 370 (1968)
- 5) R. Graf
Angew.Chem. 80, 179 (1968)
- 6) R.B. Woodward u. R. Hoffmann
Angew.Chem. 81, 797 (1969)
- 7) R. Gompper
Angew.Chem. 81, 348 (1969)
- 8) H. Bestian
Pure Appl.Chem. 27, 620 (1971)
- 9) H. Meerwein u. K. van Emster
Chem.Ber. 53, 1815 (1920)
- 10) F.C. Whitmore
J.Amer.chem.Soc. 54, 3274 (1932)
- 11) T.P. Nevell, E. de Salas u. C.L. Wilson
J.Chem.Soc. (London) 1939, 1188
- 12) S. Winstein u. D. Trifan
J.Amer.chem.Soc. 71, 2953 (1949)
- 13) H.C. Brown
Chemistry in Britain 1965, 199

- 14) P.D. Bartlett
in "Nonclassical Ions"
W.A. Benjamin, Inc., New York, 1965
- 15) R. Graf
Chem.Ber. 89, 1071 (1956)
- 16) R. Graf u. H. Biener
Angew.Chem. 75, 857 (1963)
- 17) J.R. Malpass u. N.J. Tweddle
Chem.Comm. 1972, 1244
- 18) T.D. Durst u. M.J. O'Sullivan
J.Org.Chemistry 35, 2043 (1970)
- 19) P. Lazlo u. P.v.R. Schleyer
J.Amer.chem.Soc. 86, 1171 (1964)
- 20) S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg u.
G.C. Robinson
J.Amer.chem.Soc. 76, 2597 (1954)
- 21) S. Winstein u. G.C. Robinson
J.Amer.chem.Soc. 80, 169 (1958)
- 22) E. Kosower
J.Amer.chem.Soc. 78, 5700 (1956)
- 23) M. Szwarc
Accounts chem.Res. 2, 87 (1969)
- 24) L.M. Jackman u. S. Sternhell
"Applications of Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy in Organic Chemistry"
Pergamon Press, New York 1969

- 25) R.F. Zürcher
in J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe
"Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy"
Pergamon Press 1967, Bd. 2
- 26) P.v.R. Schleyer
J.Amer.chem.Soc. 89, 3901 (1967)
- 27) H.C. Brown u. K-T. Liu
J.Amer.chem.Soc. 89, 466 (1967)
- 28) H.C. Brown u. F.J. Chloupek
J.Amer.chem.Soc. 85, 2322 (1963)
- 29) J.M. Conia u. J.C. Limasset
Bull.Soc.Chim.France 1967, 1936
- 30) P.v.R. Schleyer, M.M. Donaldson u. W.E. Watts
J.Amer.chem.Soc. 87, 375 (1965)
- 31) J.A. Berson, A.W. McRowe, R.G. Bergmann u.
D. Houston
J.Amer.chem.Soc. 89, 2563 (1967)
- 32) G.A. Olah
Angew.Chem. 85, 183 (1973)
- 33) R.S. McDaniel
Canad.J.Chem. 48, 345 (1970)
- 34) B.W. Ponder u. P.W. Wheat
J.Org.Chemistry 37, 543 (1972)
- 35) T.C. Shields u. A.N. Kurtz
J.Amer.chem.Soc. 91, 5415 (1969)

- 36) J.A. Berson
in "Molecular Rearrangements", Part I,
P. deMayo Ed., Interscience Publishers, Inc.,
New York, 1963, S. 199
- 37) A. Hassner u. J.S. Teeter
J.Org.Chemistry 35, 3397 (1970)
- 38) A. Hassner, R.P. Hoblitt, C. Heathcock, J.E. Kropp
u. M. Lorber
J.Amer.chem.Soc. 92, 1326 (1970)
- 39) J.D. Roberts, W. Bennett u. R. Armstrong
J. Amer.chem.Soc. 72, 3329 (1950)
- 40) P.A. Paquette u. M.J. Broadhurst
J.Org.Chemistry 38, 1886 (1973)
- 41) E.J. Moriconi u. C.C. Jalandoni
J.Org.Chemistry 35, 2073 (1970)
- 42) S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe u. E. Vogelfanger
J.Amer.chem.Soc. 87, 376 (1965)
- 43) S. Winstein u. D. Trifan
J.Amer.chem.Soc. 74, 1147, 1154 (1952)
- 44) O.S. Tee u. K.Yates
J.Amer.chem.Soc. 94, 3074 (1972)
- 45) K. Alder u. G. Stein
Liebigs Ann.Chem. 485, 211, 223 (1923)
- 46) R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer
in "The Chemistry of Alkenes" S. Patai Ed.,
Interscience Publishers, Inc., New York, 1964

- 47) L.W. Boyle, M.J. Peagram u. G.H. Whitham
J.Chem.Soc. (London) B, 1971, 1728
- 48) R. Huisgen u. L.A. Feiler
Chem.Ber. 102, 3391 (1969)
- 49) H.C. Brown u. M.-H. Rei
J.Amer.chem.Soc. 86, 5004 (1964)
- 50) E.J. Moriconi u. W.C. Meyer
J.Org.Chemistry 36, 2841 (1971) Anmerkung 4c
- 51) K. Alder u. G. Stein
Liebigs Ann.Chem. 501, 1 (1933)
Liebigs Ann.Chem. 515, 165, 185 (1935)
- 52) M. Délépine u. A. Adida
Bull.Soc.Chim.France 4, 39, 782 (1926)
- 53) M.S. Kharash u. W.B. Reynolds
J.Org.Chemistry 9, 148 (1944)
- 54) D.V. Banthorpe u. D. Whittaker
Quart.Rev. 20, 373 (1966)
- 55) C.M. Williams u. D. Whittaker
J.Chem.Soc. (London) B, 1971, 668
- 56) T. Sasaki, S. Eguchi u. H. Yamada
J.Org.Chemistry 38, 679 (1973)
- 57) J.R. Malpass
Tetrahedron Letters (London) 1972, 4951
- 58) G.T. Furst, M.A. Wachsmann, J. Pieroni, J.G. White
u. E.J. Moriconi
Tetrahedron 29, 1675 (1973)

- 59) D. Bethell u. V. Gold
in "Carbonium Ions" Bd. 3, Academic Press,
New York, 1967
- 60) N.C. Deno
Progr.physic.org.Chem. 2, 129 (1964)
- 61) F. Effenberger u. W. Podszun
Angew.Chem. 81, 1046 (1969)
- 62) S. Nishida, I. Moritani u. T. Teraji
J.Org.Chemistry 38, 1878 (1973)
- 63) S. Nishida, I. Moritani u. T. Teraji
Chem.Comm. 1972, 501
- 64) R. Breslow
in "Molecular Rearrangements" Bd. 1, Kap. 4
P. deMayo, Interscience, New York, 1963
- 65) T.J. Barton u. R.J. Rodigo
Chem.Comm. 1972, 878
- 66) D.J. Pasto
Tetrahedron Letters (London) 1973, 713
- 67) R.G. Pearson u. S.H. Langer
J.Amer.chem.Soc. 75, 1065 (1953)
- 68) W.B. Kover u. J.D. Roberts
J.Amer.chem.Soc. 91, 3687 (1969)
- 69) G.A. Olah, D.P. Kelly, C.J. Jeull u. R.D. Porter
J.Amer.chem.Soc. 92, 2544 (1970)
- 70) Z. Majerski u. P.v.R. Schleyer
J.Amer.chem.Soc. 93, 665 (1971)

- 71) C.D. Poulter, E.C. Friedrich u. S. Winstein
J.Amer.chem.Soc. 92, 4274 (1970)
- 72) K.B. Wiberg u. G. Szeimies
J.Amer.chem.Soc. 92, 571 (1970)
- 73) J.E. Baldwin u. W. Fogelsong
J.Amer.chem.Soc. 90, 4304, 4311 (1968)
- 74) Y.E. Rhodes u. V.G. DiFate
J.Amer.chem.Soc. 94, 7582 (1972)
- 75) J.B. Lambert, F.R. König u. J.W. Hamersma
J.Org.Chemistry 36, 2941 (1971)
- 76) V. Buss, R. Gleiter u. P.v.R. Schleyer
J.Amer.chem.Soc. 93, 3927 (1971)
- 77) C.U. Pittman jr. u. G.A. Olah
J.Amer.chem.Soc. 87, 2998, 5123 (1965)
- 78) N.C. Deno
Progr.physic.org.Chem. 2, 148 (1964)
- 79) D.S. Kabakoff u. E. Namenworth
J.Amer.chem.Soc. 92, 3234 (1970)
- 80) P.v.R. Schleyer u. V. Buss
J.Amer.chem.Soc. 91, 5880 (1969)
- 81) a) J.C. Martin u. B.R. Ree
J.Amer.chem.Soc. 91, 5882 (1969)
b) J.C. Martin u. B.R. Ree
J.Amer.chem.Soc. 92, 1660 (1970)
- 82) E. Dunkelblum
Tetrahedron Letters (London) 1972, 1551

- 83) T.J. Barton u. R.J. Rodigo
Tetrahedron Letters (London) 1972, 3901
- 84) J.C. Martin u. R.J. Arhart
J.Amer.chem.Soc. 93, 4327 (1971)
- 85) H. Hart u. P.A. Law
J.Amer.chem.Soc. 79, 1455 (1962)
- 86) W. Bunge
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der org. Chemie"
Bd. I/2 S. 765, G. Thieme Stuttgart (1959)
- 87) W. Ruzicka
Helv.Chim.Acta I, 110 (1918)

Lebenslauf

Am 10. 10. 1944 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Anton Dallmayer und seiner Gattin Sofie, geb. Sendlinger, in Gilching geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Gilching, besuchte ich von 1954-58 die Wirtschaftsoberrealschule in München und ab 1958 die Oberrealschule in Landsberg/Lech, wo ich im Juni 1963 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1963/64 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, wo ich im Januar 1967 das Vordiplom und im Oktober 1969 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Anschließend begann ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. R. Gompper mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Vom Mai 1971 bis April 1973 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprogramms tätig.

